



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Rita Silva Freitas

Desenvolvimento de têxteis coloridos com propriedades antioxidantes, usando compostos obtidos a partir de plantas



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Ana Rita Silva Freitas

**Desenvolvimento de têxteis coloridos com
propriedades antioxidantes, usando
compostos obtidos a partir de plantas**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica
Ramo Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Lígia Raquel Marona Rodrigues
e da
Mestre Diana Isabel Azevedo de Sousa

DECLARAÇÃO

Nome: Ana Rita Silva Freitas

Título da dissertação: Desenvolvimento de têxteis coloridos com propriedades antioxidantes, usando compostos obtidos a partir de plantas

Orientadores:

Professora Doutora Lúcia Raquel Marona Rodrigues

Mestre Diana Isabel Azevedo de Sousa

Ano de conclusão: 2016

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia Biológica – Ramo Tecnologia Química e Alimentar

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, 31/10/2016

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, professora Doutora Lúcia Rodrigues, pela disponibilidade e ajuda prestada.

Agradeço também à minha orientadora na empresa, Mestre Diana Sousa, por todo o apoio disponibilizado durante a realização deste projeto e todo o conhecimento transmitido.

Quero agradecer também à Mestre Maria João pela ajuda e apoio na realização dos testes de corneometria e a todas as voluntárias que neles participaram.

Agradeço também ao Sr. Manuel do CITEVE pela disponibilidade demonstrada e pelo apoio técnico prestado.

Agradeço às minhas companheiras de estágio por todos os momentos de descontração, apoio e partilha de ideias/conhecimentos.

À Daniela pelo apoio, incentivo e carinho em todos os momentos.

Às minhas amigas de curso por todos os momentos de convívio, partilha de ideias e ajuda ao longo destes últimos 5 anos.

Aos meus pais por todo o apoio e sacrifícios ao longo do meu percurso académico.

RESUMO

A consciencialização sobre o impacto ambiental causado pela indústria têxtil, particularmente pelo processo de tingimento, conduziu a um gradual interesse no desenvolvimento de soluções tecnologicamente avançadas mais ecológicas comparativamente com os processos convencionais. Assim, este projeto teve como principais objetivos a obtenção de compostos extraídos de plantas (com base em processos de extração eco sustentáveis) com potencial de coloração e com propriedades antioxidantes intrínsecas, criando assim uma alternativa ecológica e inovadora para a coloração de têxteis, a investigação de processos de incorporação de cor em substratos têxteis usando compostos de base natural, que potenciem uma elevada solidez às principais condicionantes do ciclo de vida dos produtos têxteis coloridos (nomeadamente exposição à luz e lavagem), bem como a caracterização das propriedades antioxidantes dos têxteis coloridos. Para a concretização dos objetivos propostos, a extração de compostos de base natural a partir de extratos vegetais foi realizada recorrendo a um método simples e rápido, isto é, uma infusão de cerca de 15 minutos. Para averiguar qual o tipo de fibra com maior afinidade para os corantes naturais extraídos, procedeu-se ao esgotamento de vários substratos têxteis naturais e não naturais, tais como o algodão, lã, lyocell, felpa, jersey e uma mistura de algodão e lyocell. Realizaram-se posteriormente pré-tratamentos à malha de algodão de forma a aumentar a sua reatividade superficial e melhorar a sua afinidade para com os corantes. Foram testados como pré-tratamentos a cationização, a caustificação, o plasma químico de azoto, oxigénio e corona, a funcionalização com alúmen e a impregnação por foulardagem com quitosano, sendo que o tratamento por plasma foi o que revelou ser menos eficiente. Para além da avaliação da cor no substrato colorido, avaliou-se também a atividade antioxidante após esgotamento e a sua solidez às principais condicionantes do ciclo de vida de materiais coloridos. Quanto à força colorística, o melhor resultado obtido foi no substrato de algodão colorido com malmequer-bravo e com adição de alúmen durante o esgotamento, apresentando um valor de 15,6. Em termos de atividade antioxidante, dos têxteis funcionais escolhidos, o jersey colorido com mimosa apresentou o valor mais elevado de 91,2. Dos diversos extratos vegetais testados, os que apresentaram maior potencial foram o malmequer-bravo, a mimosa, o castanheiro e a casca de cebola.

Palavras-Chave: Ecologia, Biocoloração, Corantes, Atividade antioxidante e Plantas

ABSTRACT

The awareness of the environmental impact caused by the textile industry, particularly the dyeing process, led to a gradual interest in the development of technologically advanced solutions more ecological as compared to conventional processes. Therefore, this project intended to extract natural compounds from plants (based on sustainable echo extraction processes) with the potential of staining and intrinsic antioxidant properties, thereby creating an ecological and innovative alternative to dye textiles, driving the research to the development of new processes for color incorporation into textile substrates using natural-based compounds, thus promoting high strength to the main determinants of the life cycle of colorful textile products (including exposure to light and washing), as well as the characterization of the antioxidant properties of the colored textiles.

To accomplish the objectives of the current project, the extraction of natural-based compounds from plant extracts was performed using a simple and rapid method, i.e. an infusion of about 15 minutes. To determine which textile substrate has a greater affinity for the extracted natural dyes, various natural and non-natural textile substrates such as cotton, wool, lyocell, fluff, jersey and a mixture of cotton and lyocell, were exhausted. Pretreatments of the cotton fabric were conducted to increase the affinity between the substrate and the dyes. The pretreatments evaluated include: cationization, caustification, chemical plasma nitrogen, oxygen, and corona functionalization with alum and by padding impregnation with chitosan. The plasma treatment was found to be the less efficient. In addition to the assessment of color in colored substrate, the antioxidant activity after exhaustion and its solidity to the main determinants of the life cycle of colored materials, were also studied.

As for the coloristic strength, the best result was in colored cotton substrate with *malmequer-bravo* and with the addition of alum during exhaustion, leading to a value of 15,6.

In terms of antioxidant activity of the selected functional textiles, colored jersey with *mimosa* exhibited the highest value of 91,2.

From the various plant extracts tested, those with the highest potential were the *malmequer-bravo*, *mimosa*, chestnut and onion peel.

Keywords: Ecology, biocoloration, dyes, antioxidant activity and plants

ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xix
1. Introdução	1
1.1 Entidade de acolhimento	1
1.2 Enquadramento e apresentação do projeto	1
2. Estado de arte	3
2.1 Indústria têxtil e de Vestuário	3
2.1.1 Substratos têxteis	4
2.2 Tingimento convencional	7
2.2.1 Corantes.....	9
2.2.2 Principais problemas do tingimento convencional	16
2.3 Biocoloração	17
2.3.1 Plantas com potencial corante	19
2.3.2 Técnicas de extração de corantes de origem natural.....	22
2.3.3 Limitações da biocoloração.....	23
2.3.4 Enzimas na Indústria têxtil	25
2.4 Métodos de modificação da superfície têxtil	28
2.5 Têxteis multifuncionais	30
3. Técnicas de caracterização	33
3.1 Espectrofotometria de absorção ultravioleta	33
3.2 Colorimetria	35
3.3 Corneometria	38
3.4 Desenho experimental	39
4. Materiais e métodos.....	43

4.1	Reagentes, solventes e outros materiais.....	43
4.2	Instrumentação	45
4.3	Preparação dos têxteis funcionais (Cor e Antioxidante)	46
4.3.1	Pré-tratamentos	47
4.3.2	Otimização dos processos de coloração/funcionalização	49
4.3.3	Desenho experimental	53
4.4	Avaliação das propriedades finais dos têxteis funcionais.....	54
5.	Resultados e discussão	59
5.1	Caracterização das plantas e corantes gerados	59
5.2	Caracterização dos têxteis funcionais	71
5.2.1	Cor.....	71
5.2.2	Atividade antioxidante	88
5.3	Testes de corneometria	92
5.4	Avaliação da libertação de propriedade antioxidante para o suor	94
6.	Conclusões finais e Perspetivas Futuras	97
	Bibliografia	99
	Anexo I – Etapas de otimização dos processos de coloração/funcionalização	103
	Anexo II – Validação do método de determinação da atividade antioxidante	105
	Anexo III – Resultados das medições das coordenadas de cor dos substratos coloridos à escala micro-laboratorial.....	107
	Anexo IV – Resultados das medições das coordenadas de cor dos substratos coloridos à escala laboratorial.....	121
	Anexo V - Testes de corneometria	131
	Anexo VI - Análise de significância	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação geral das fibras têxteis (Adaptado de Gomes et al., 2005 e de Fletcher, 2008).....	4
Figura 2 - Representação esquemática do ciclo redox da lacase em combinação com um medidor (A); Mecanismo esperado da reação entre o precursor e o modificador do corante (B) (Retirado de Zille, 2005 e de Tzanov et al., 2003a).....	27
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura primária da celulose e do quitosano, sendo n o grau de polimerização (Retirada de Assis et al., 2003).....	29
Figura 4 - Esquema representativo de um processo de plasma a frio (Retirado de Hauser, 2011).	30
Figura 5 - Representação esquemática do espectro eletromagnético (Retirado de Ingamells, 1993).	33
Figura 6 - Exemplos de geometrias de espectrofotômetros (Retirado de Broadbent, 2001).	34
Figura 7 - Representação esquemática do espaço de cor CIELAB (Adaptado de Broadbent, 2001).	36
Figura 8 - Representação esquemática do espaço de cor LCh (Adaptado de X-Rite®, 2007).	37
Figura 9 - Esquema representativo dos passos do DOE (Adaptado de Silva, 2008).	41
Figura 10 - Composição dos diferentes substratos têxteis utilizados na execução do projeto.	44
Figura 11 - Extratos vegetais avaliados no decorrer do projeto.	45
Figura 12 - Representação esquemática do procedimento de seleção das plantas com maior potencial corante.	46
Figura 13 - Equipamento Mathis Labomat de 12 copos.	48
Figura 14 - Equipamento Foulard Mathis à esquerda e Secadeira Werner Mathis AG à direita. .	48
Figura 15 - Representação esquemática da preparação de soluções coradas com diferentes valores de pH.	50
Figura 16 - Ilustração da preparação dos copos da Mathis Labomat com a solução corada e provetes têxteis a colorir.	52
Figura 17 - Equipamento colorímetro, nas instalações do CITEVE.	54
Figura 18 - Ilustração da marcação de locais de teste na zona interior do antebraço.	55
Figura 19 - Exemplificação da medição dos valores basais de perda de água transepidérmica (A); Tipo de câmaras de oclusão utilizadas nos testes (B).	56

Figura 20 - Sonda Tewameter TM 300 C.....	56
Figura 21 - Ilustração de amostras têxteis em contacto com as soluções de suor ácido (1 a 3) e alcalino (4 a 6). 1 e 4 – CO não funcionalizado; 2 e 5 – CO funcionalizado com cascas de cebola; 3 e 6 – CO funcionalizado com mimosa.....	57
Figura 22 - Substratos de algodão e lã coloridos com malmequer-bravo a diferente pH.	60
Figura 23 - Substratos de lã coloridos com mimosa a diferente pH.	60
Figura 24 - Substratos de lã coloridos com castanheiro a diferente pH.....	61
Figura 25 - Substratos de algodão com diferentes pré-tratamentos coloridos com casca de cebola em meio neutro.	62
Figura 26 - Substratos de lã coloridos com colorau, perpétua roxa, pastel, viboreira, hera e carqueja em meio neutro.	62
Figura 27 - Algodão sem pré-tratamento e cationizado colorido com urtiga em meio neutro.	63
Figura 28 - Substratos de algodão e lã coloridos com menta em diferentes condições de coloração.	64
Figura 29 - Lã colorida com açafrão, antes e após exposição solar.	64
Figura 30 - Substratos de algodão e lã coloridos com beterraba em meio neutro e ácido.	65
Figura 31 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro e ácido.	67
Figura 32 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro e alcalino.	68
Figura 33 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro.	69
Figura 34 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido e alcalino.	69
Figura 35 – Percentagem de esgotamento dos diferentes banhos de coloração com malmequer-bravo.....	72
Figura 36 - Substratos de algodão sem e com pré-tratamentos, coloridos com malmequer-bravo.	73
Figura 37 – Percentagem de esgotamento dos banhos de coloração com mimosa.	74
Figura 38 - Substratos de algodão e jersey coloridos com mimosa.....	75
Figura 39 - Percentagem de esgotamento dos diferentes banhos de coloração com casca de cebola.	75

Figura 40 - Substratos de algodão coloridos com casca de cebola em meio neutro.	76
Figura 41 - Substratos de lã coloridos com menta em diferentes condições de coloração.....	77
Figura 42 - Substratos de lã e jersey coloridos com castanheiro.	77
Figura 43 - Substratos de algodão coloridos com urtiga.....	78
Figura 44 - Força colorística dos substratos coloridos com malmequer-bravo após coloração, exposição à luz e lavagens.	79
Figura 45 - Provete de algodão colorido com malmequer-bravo auxiliado com 10 g/L de alumínio ao banho de coloração, após coloração e 5 lavagens.	80
Figura 46 - Força colorística dos substratos coloridos com mimosa, após coloração, exposição à luz e lavagens.....	80
Figura 47 - Provetes de lã coloridos com mimosa antes e após 5 lavagens.	81
Figura 48 - Força colorística dos substratos coloridos com casca de cebola após coloração, exposição à luz e lavagens.	82
Figura 49 - Provete de algodão colorido com casca de cebola e previamente funcionalizado com quitosano, antes e após exposição solar e lavagens.....	83
Figura 50 - Força colorística dos substratos coloridos com menta após coloração, exposição à luz e lavagens.	83
Figura 51 - Provete de lã pré-tratada com alumínio e colorida com menta em meio alcalino, antes e após 5 lavagens.....	84
Figura 52 - Força colorística dos substratos coloridos com castanheiro após coloração, exposição à luz e lavagens.....	85
Figura 53 - Provetes de lã coloridos com castanheiro, antes e após exposição solar.....	86
Figura 54 - Força colorística dos substratos coloridos com urtiga após coloração, exposição à luz e lavagens.	87
Figura 55 - Representação gráfica da variação média de TEWL em função dos materiais testados.	93
 Figura A 1 - Exemplificação do processo de filtração das soluções coradas.	 103
Figura A2 - Equipamento Mathis Labomat de 24 copos.	104
Figura A3 - Curva de calibração da cisteína.	105
Figura A4 - Identificação da marcação das zonas de testes nos antebraços de cada voluntário.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua composição química (Kumbasar, 2011)	11
Tabela 2 - Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua cor (Kumbasar, 2011).....	13
Tabela 3 - Classificação dos corantes naturais com base no método de aplicação (Kumbasar, 2011).....	14
Tabela 4 - Listagem de reagentes e solventes utilizados no projeto	43
Tabela 5 - Resumo dos compostos mordentes usados na coloração com açafrão e beterraba assim como as principais observações do processo	65
Tabela 6 - Conjunto de ensaios gerados pela metodologia de desenho experimental e os respetivos valores de força colorística	88
Tabela 7 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com malmequer-bravo	89
Tabela 8 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com mimosa	90
Tabela 9 - Conjunto de ensaios gerados pela metodologia de desenho experimental e os respetivos valores de atividade antioxidante obtidos	91
Tabela 10 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com mimosa e casca de cebola em contacto com o suor	94
Tabela A1 - Extratos vegetais utilizados para colorir algodão com e sem tratamento prévio.....	103
Tabela A2 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala micro-laboratorial).....	109
Tabela A3 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala micro-laboratorial).....	111
Tabela A4 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro (escala micro-laboratorial)	112
Tabela A5 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio alcalino (escala micro-laboratorial)	114
Tabela A6 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro (escala micro-laboratorial).....	116
Tabela A7 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido (escala micro-laboratorial).....	117

Tabela A8 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino (escala micro-laboratorial)	118
Tabela A9 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala laboratorial)	123
Tabela A10 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino (escala laboratorial)	125
Tabela A11 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido (escala laboratorial)	125
Tabela A12 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro (escala laboratorial)	126
Tabela A13 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro (escala laboratorial)	127
Tabela A14 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com urtiga em meio neutro (escala laboratorial)	128
Tabela A15 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com menta em meio neutro e alcalino (escala laboratorial)	129
Tabela A16 - Identificação das 4 zonas de testes marcadas nos antebraços de cada voluntária	131
Tabela A17 - Identificação das amostras testadas em cada zona de teste de cada voluntária .	132

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico)
AMF	Acordo Multifibras
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
ATP	Associação Têxtil e Vestuário de Portugal
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CO	Substrato têxtil algodão
CO/Ly	Substrato têxtil com mistura de fibras de algodão e lyocell
CO_Alúmen A	Algodão pré-tratado com alúmen
CO_Alúmen B	Algodão colorido com adição de 10 g/L de alúmen ao banho de coloração
CO_Cationização	Algodão pré-tratado por cationização
CO_Caustificação	Algodão pré-tratado por caustificação
CO_Plasma Corona	Algodão pré-tratado por plasma químico de corona
CO_Plasma N ₂	Algodão pré-tratado por plasma químico de azoto
CO_Plasma O ₂	Algodão pré-tratado por plasma químico de oxigénio
CO_Quitosano	Algodão pré-tratado com quitosano
DABSA	Ácido 2,5-diamino benzeno sulfónico
HBT	1-Hidroxibenzotriazol hidratado
ITV	Indústria Têxtil e de Vestuário
Ly	Substrato têxtil lyocell
SLS	Sulfato de laurilo e sódio
WO	Substrato têxtil lã

1. INTRODUÇÃO

1.1 Entidade de acolhimento

O CeNTI, Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, foi fundado em 2006 pelo CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário), pelas Universidades do Minho, Porto e Aveiro e pelo CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro). Este centro de investigação desenvolve e fornece serviços multidisciplinares nas mais variadas áreas do conhecimento, das engenharias (materiais, química, eletrónica e biológica) às ciências (química e física).

1.2 Enquadramento e apresentação do projeto

O presente projeto de dissertação teve como objetivo a investigação e o desenvolvimento de têxteis coloridos com propriedades antioxidantes, usando compostos de origem natural, obtidos essencialmente a partir de plantas.

É bem conhecido o potencial das plantas no que diz respeito ao seu conteúdo em compostos envolvidos na geração de cor e de um amplo espectro de funcionalidades (incluindo as propriedades antioxidantes). No entanto, existem muitos desafios na investigação quer ao nível da sua extração, quer ao nível da sua compatibilidade com os substratos têxteis.

Num contexto em que os clientes finais estão cada vez mais informados e conscientes do impacto ambiental dos seus estilos de vida e padrões de consumo, é importante que os atores industriais encontrem soluções tecnologicamente avançadas que vão de encontro a esta ambição.

Nesse sentido, este projeto focou-se na obtenção de compostos, a partir de plantas e outros extratos vegetais, com potencial de coloração e com propriedades antioxidantes intrínsecas tendo como base processos de extração eco sustentáveis, a investigação de processos de incorporação de cor em substratos têxteis usando compostos com capacidade de biocoloração que potenciem uma elevada estabilidade às principais condicionantes do ciclo de vida dos produtos têxteis em estudo (nomeadamente exposição à luz e lavagem), e a caracterização das propriedades antioxidantes dos substratos têxteis coloridos.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Indústria têxtil e de Vestuário

A Indústria Têxtil e de Vestuário (ITV) é uma das maiores e mais importantes indústrias para a economia portuguesa. Representa 10 % do total das exportações portuguesas, 19 % do emprego, 8 % do volume de negócios e 8 % da produção da Indústria Transformadora (ATP, 2015). Após um máximo histórico no volume de negócios em 2001, superior a 8000 milhões de euros, o fim do período derogatório do Acordo Multifibras de 1973 (AMF), com efeito em 2004, teve efeitos dramáticos sobre o setor Têxtil e de Vestuário com uma redução significativa do volume de negócios e do emprego nos anos subsequentes, com encerramento de muitas empresas e redução de emprego no setor em Portugal, como no resto da Europa.

Mas entretanto, a ITV reagiu, empreendendo novos métodos para a criação de valor acrescentado nas aplicações do têxtil e vestuário, renovando processos, qualificando ativos e apostando em inovação e criatividade com base científica e tecnológica, dos materiais aos produtos e que urge conquistar novos mercados e satisfação do cliente e consumidor, contribuindo de forma sistemática para a sustentabilidade e crescimento dos negócios deste extenso e multifacetado setor industrial.

Atualmente, a indústria têxtil desenvolve e fabrica produtos para aplicações tão diferenciadas quanto podem ser o têxtil-lar, o vestuário casual, os fornecimentos para o habitáculo automóvel e o fabrico de fibras de reforço estrutural de compósitos para a aeronáutica. A ininterrupta aposta na inovação em materiais, tecnologias, processos industriais e modelos de negócio são fundamentais para o sucesso da indústria têxtil no mercado global e competitivo (CITEVE, 2012a). Portugal tem cerca de 6 mil sociedades laborando em todos os subsectores da indústria têxtil e do vestuário, algumas das quais são unidades verticais, embora na sua maioria sejam pequenas e médias empresas, todas bem conhecidas pela sua flexibilidade e resposta rápida, *know-how* e inovação. Localizam-se maioritariamente no Norte de Portugal (Porto, Braga, Guimarães e Famalicão), mas também se encontram algumas em Covilhã (Leste de Portugal) dedicadas aos produtos de lã (ATP, 2015).

2.1.1 Substratos têxteis

As fibras têxteis são a base para todos os produtos têxteis e podem ser naturais ou não naturais. A figura 1 representa esquematicamente a classificação geral das fibras têxteis, exemplificando algumas dentro de cada tipo.

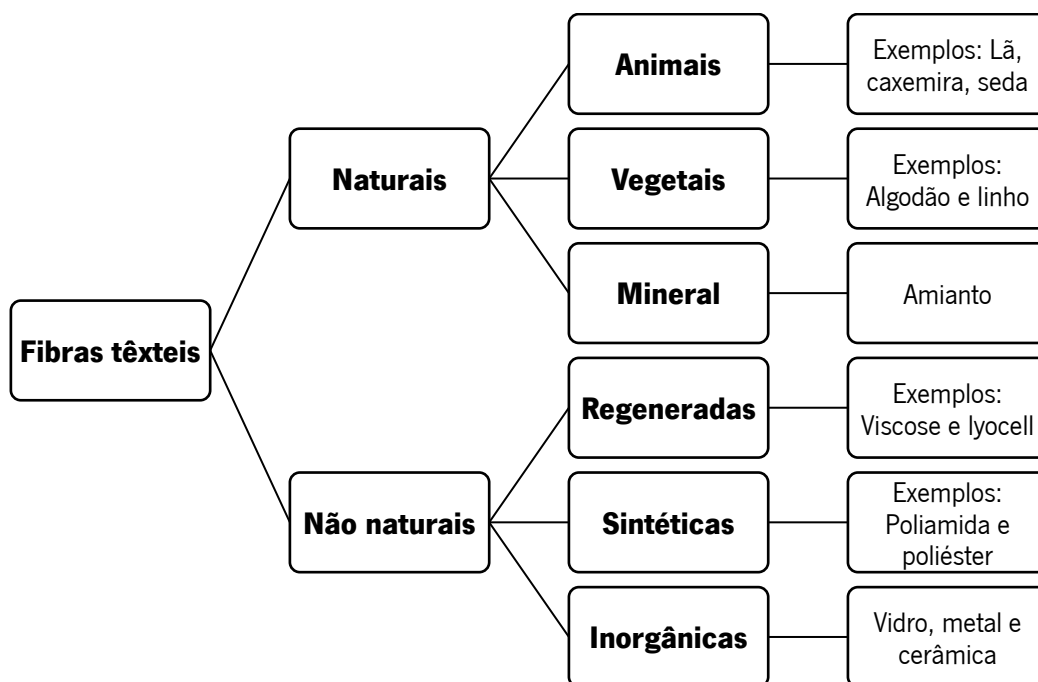


Figura 1 - Classificação geral das fibras têxteis (Adaptado de Gomes et al., 2005 e de Fletcher, 2008).

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) define uma fibra como “um termo genérico para qualquer um dos vários tipos de matéria que formam o elemento básico de um têxtil, e que é caracterizada por ter um comprimento de, pelo menos, 100 vezes o seu diâmetro” (Sinclair, 2014).

Um fragmento de um substrato têxtil contém um grande número de fibras. Por exemplo, uma pequena fração de malha pode conter mais de 100 milhões de fibras (Hearle & Morton, 2008). Tipos individuais de fibras podem ser usados sozinhos ou combinados com outros tipos de fibras para melhorar a qualidade do produto final.

Nas fibras naturais destacam-se as fibras animais e as vegetais que representam quase 50 % das fibras têxteis produzidas anualmente no mundo. As fibras de origem animal incluem a lã, a seda, o mohair, a alpaca, entre outras; e, todas estas fibras são à base de proteínas. As fibras de origem vegetal incluem o algodão, o linho, o cânhamo, o rami, a juta, entre muitas outras; em que, as fibras destas plantas têm como constituinte básico a celulose (Sinclair, 2014).

Fibras naturais

O **algodão** é a fibra vegetal natural mais popular, representando cerca de 90 % de todas as fibras naturais, e é uma das mais importantes culturas de fibras têxteis naturais, tanto do ponto de vista dos setores agrícolas como industriais (Sinclair, 2014). Está dividido em várias classes consoante a qualidade, sendo esta classificação baseada no comprimento da fibra e na cor, em que as fibras mais longas são geralmente as melhores (Broadbent, 2001). Os principais países produtores de algodão no mundo são China, Estados Unidos, Índia, Paquistão, Uzbequistão, Turquia e Brasil, que juntos representam mais de 80 % da produção mundial de algodão (Sinclair, 2014).

O algodão provém de sementes da vagem de plantas da família *Gossypium* cultivada em vários climas subtropicais (Broadbent, 2001). Este substrato têxtil é constituído por fibras que possuem uma estrutura unicelular as quais se diferenciam a partir das células epidérmicas da semente do algodoeiro. Nos primeiros 28 dias após a abertura da flor, as referidas células crescem rapidamente em comprimento, chegando a cerca de 90 % do comprimento final. Nesta primeira fase as sementes apresentam uma forma cilíndrica cuja constituição da parede interna é formada essencialmente por celulose. Esta camada de celulose vai-se tornando mais espessa à medida que ocorre a etapa de maturação, sendo determinante para as características físicas das fibras. As principais vantagens comparativas do algodão em relação às fibras artificiais e sintéticas decorrem principalmente do conforto referente ao toque agradável e frescura, absorção de água, resistência ao uso, bem como dos aspetos ecológicos, isto é, por ser biodegradável (Araújo & Castro, 1984).

A **lã** é uma fibra proveniente de várias raças de ovelhas. Os comprimentos da fibra variam entre os 4 e os 40 cm e diâmetro entre os 17 os e os 40 μm . A lã bruta possui impurezas e sujidade que devem ser removidas; podem corresponder até cerca de 60 % da massa da lã bruta, e incluem a cera da lã, as gorduras naturais e uma variedade de detritos vegetais e minerais. As fibras de lã têm estruturas complexas (Sinclair, 2014).

A proteína constituinte da lã é a queratina, uma proteína fibrosa de estrutura tridimensional constituída por duas hélices α enroladas. Os aminoácidos que constituem a queratina estão subdivididos em seis tipos, de acordo com a natureza química da cadeia lateral, destacando-se os grupos básicos, como a lisina, que influenciam a quantidade máxima de ácido com que a lã se combina e a absorção de corantes aniónicos; e os grupos de reticulação covalente, como a cisteína que influenciam a solubilidade, a absorção e as propriedades mecânicas da lã (Broadbent, 2001; Ingamells, 1993).

Fibras não naturais

As fibras de origem não natural são produzidas industrialmente a partir de polímeros e são subdivididas em dois grupos dependendo da origem dos polímeros, natural ou sintética (Gomes *et al.*, 2005). As fibras obtidas a partir de polímeros naturais como a celulose são também conhecidas como fibras regeneradas. As fibras não naturais em que os polímeros são de origem sintética são conhecidas como fibras sintéticas e têm uma origem orgânica (petróleo) (Gomes *et al.*, 2005; Fletcher, 2008).

As fibras regeneradoras mais comuns são a viscose, o acetato e o lyocell. Apesar destas fibras serem produzidas a partir de celulose obtida a partir de polpa de madeira de árvores, estas não são consideradas naturais, pois a sua obtenção requer a utilização de compostos de origem sintética (Woodings, 2001).

O **lyocell** é uma fibra celulósica regenerada composta por 100 % celulose (Woodings, 2001), possui uma estrutura química igual à do algodão, diferindo apenas no comprimento das moléculas de celulose (Mak *et al.*, 2006) e é a fibra menos prejudicial para o meio ambiente, pois os compostos químicos utilizados na sua produção possuem menor carga poluente (Woodings, 2001).

Existem muitas misturas de fibras bem conhecidas no mercado, tais como o algodão/lyocell, a felpa e o jersey. O substrato **jersey** é uma malha leve com elasticidade em duas direções. O lado direito tem a aparência de uma malha tricotada, enquanto o avesso apresenta laçadas. Tem tendência a enrolar para o lado direito, quando cortada perpendicular ao correr do fio. Esta malha pode ser composta por fibras naturais, algodão e/ou lã, ou uma mistura com fibras artificiais, como poliéster ou licra (Cose +, 2016). A **felpa** resulta da mistura das fibras vegetais algodão e linho com a fibra animal lã.

2.2 Tingimento convencional

O processo de tingimento é um dos fatores-chave para o sucesso comercial de produtos têxteis. Para além da criação e da cor agradável, o consumidor geralmente olha para algumas características base do produto, tais como uma boa solidez no que diz respeito à luz, ao suor e à lavagem, quer inicialmente quer após o uso continuado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que dão cor à fibra devem apresentar alta afinidade com o substrato têxtil, cor uniforme, solidez às principais condicionantes do ciclo de vida, e ser economicamente viável (Guaratini & Zanoni, 2000). A tecnologia de tingimento moderna consiste em várias etapas seleccionadas de acordo com a natureza da fibra e as propriedades dos corantes e pigmentos para o uso em têxteis, tais como a estrutura química, a classificação, a disponibilidade comercial, que fixa propriedades compatíveis com o material alvo a ser tingido, considerações económicas, entre outras (Guaratini & Zanoni, 2000). O processo de tingimento envolve três etapas: preparação, tingimento e acabamento.

A preparação é a etapa na qual as impurezas indesejadas são removidas a partir dos tecidos antes do tingimento. Isto pode ser efetuado por lavagem do material com substâncias alcalinas aquosas e detergentes ou por aplicação de enzimas. Muitos tecidos são branqueados com peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ou compostos contendo cloro de modo a remover a sua cor natural, e se o tecido está a ser vendido branco e não tingido, são adicionados agentes de branqueamento óticos. O tingimento é a aplicação aquosa de cor nos substratos têxteis, principalmente utilizando corantes orgânicos sintéticos e, frequentemente, a temperaturas e pressões elevadas em alguns dos passos (Moore & Ausley, 2004; Reddy *et al.*, 2008). É importante salientar que não existe qualquer corante que tenha a capacidade de tingir todas as fibras existentes, assim como uma fibra não pode ser tingida por todos os corantes conhecidos (Günay, 2013). No decorrer deste passo, os corantes e auxiliares de produtos químicos, tais como agentes tensioactivos, ácidos, bases, metais alcalinos/eletrólitos, transportadores, agentes promotores, agentes quelantes, agentes de amaciamento, entre outros (Günay, 2013) são aplicados para que o têxtil obtenha uma cor profunda e uniforme com as propriedades de solidez da cor apropriados para a utilização final do tecido (Moore & Ausley, 2004). Este processo inclui a difusão do corante para a fase líquida, seguido por adsorção sobre a superfície exterior das fibras e, finalmente, a difusão e a adsorção no interior das fibras (Günay, 2013). Dependendo da utilização final prevista para os têxteis, diferentes propriedades de solidez de cor podem ser requeridas e para tal, diferentes tipos de

corantes e aditivos químicos são utilizados para obter essas propriedades durante a etapa de acabamento.

O acabamento envolve tratamentos com compostos químicos que visam melhorar a qualidade do tecido. O tingimento pode ser levado a cabo como um processo contínuo ou descontínuo (Moore & Ausley, 2004). O processo mais adequado a utilizar depende de diversos fatores, de entre os quais o tipo de material (fibra, fio, tecido, estrutura de tecido, peça de vestuário), o tamanho de lote de corante e os requisitos de qualidade para o tecido tingido. Contudo, os processos descontínuos são mais usuais para tingir materiais têxteis (Günay, 2013).

No processamento contínuo, também conhecido como processo de tingimento de impregnação por foulardagem, o banho permanece “imobilizado” enquanto o substrato passa continuamente por ele, é espremido mecanicamente e fixado por calor seco, vapor ou por repouso prolongado. O corante é deslocado do banho para a fibra por contacto frequente entre o banho e a fibra. Em geral, este método limita o processo de difusão do corante. Por esse motivo, é essencial a distribuição uniforme do corante durante a fase de impregnação (Sá, 2008).

Vários sistemas de tingimento de impregnação por foulardagem podem ser considerados, tais como *Pad Batch*, *Pad Roll*, *Pad Steam*, *Pad Drye* e *Pad Steam*. Em todos estes processos, o tecido passa pelo banho de tingimento, é espremido por um sistema de rolos designado por *Foulard* e é enrolado. As principais diferenças referem-se à existência ou não de uma fase de repouso após o enrolamento e ao modo de fixação do corante à fibra (vapor ou calor seco) (Broadbent, 2001; Ingamells, 1993).

No processamento descontínuo, processo de tingimento de impregnação por esgotamento, o corante é gradualmente transferido do banho para o material têxtil que se encontra imerso neste ao longo de um extenso período de tempo (Günay, 2013), o tingimento ocorre na presença de produtos químicos diluídos num equipamento fechado tal como um *jet* (Moore & Ausley, 2004). Os corantes são deslocados do banho para a fibra e tem de haver contacto frequente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou dos dois. O corante desloca-se do banho para a fibra devido ao facto de apresentar substantividade com ela. A substantividade é a propriedade do corante que resulta de um conjunto de características estruturais da molécula e que se reflete na afinidade que vai apresentar para a fibra. A penetração do corante na fibra é determinada pela velocidade de tingimento que, por sua vez, depende da velocidade de difusão e adsorção do corante no material. Nestes processos é fundamental o estabelecimento das condições de reação apropriadas, tais como o valor de pH, temperatura, concentração de eletrólito

e agitação uniforme do sistema banho-fibra (Sá, 2008). Ao contrário do tingimento de impregnação por foulardagem, o material têxtil a ser tingido, em vez de percorrer vários banhos em diversas secções do equipamento, permanece numa única divisão do equipamento, que é alternadamente cheio com água e, em seguida, drenado, em cada passo do processo. Uma parte dos equipamentos de tingimento descontínuo só funciona com temperaturas até 100 °C. No entanto, o sistema pode ser pressurizado, permitindo a utilização de temperaturas superiores. Fibras têxteis naturais como algodão e lã tingem facilmente a temperaturas abaixo ou iguais a 100 °C, ao contrário de algumas fibras sintéticas que requerem temperaturas superiores (Günay, 2013). Uma vez que o grau de fixação de corante depende da natureza da fibra, é importante considerar este parâmetro para um tingimento bem sucedido. Todos os processos de tingimento envolvem uma operação final de lavagem para retirar o excesso de corante original ou o corante hidrolisado não fixado nas etapas precedentes (Sá, 2008).

2.2.1 Corantes

Os corantes podem ser definidos como substâncias que, quando aplicadas a um substrato proporcionam cor por um processo que altera, pelo menos temporariamente, qualquer estrutura cristalina das substâncias coloridas. Tais substâncias com capacidade de coloração considerável são amplamente empregues na indústria têxtil, farmacêutica, alimentar, cosmética, de plásticos e papel fotográfico (Günay, 2013). A sua aplicação mais importante é em fibras têxteis e tecidos (Guaratini & Zanoni, 2000). Os corantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver a luz visível (400 a 700 nm), e é por este motivo que apresentam cor (Zollinger, 1991). Até ao século XIX, a maioria dos corantes eram obtidos a partir de fontes naturais, com especial relevo para os corantes vegetais, mas apresentavam limitações devido à falta de brilho, fraca fixação às fibras e escassas graduações de cor. A época dos corantes naturais terminou em 1856, quando William Henry Perkin obteve, acidentalmente, o primeiro corante sintético – maveína. A síntese da maveína foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos em larga escala. Hoje, mais de 90 % dos corantes utilizados são de origem sintética (Guaratini & Zanoni, 2000).

Corantes sintéticos

Devido a exigências do mercado, milhões de compostos químicos com cor têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10000 são produzidos a uma escala industrial. Estima-se que 2000 corantes diferentes estão disponíveis para a indústria têxtil atualmente. Este grande

número de corantes é justificado pela diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra a ser tingida requer corantes com características próprias e bem definidas. Além disso, há uma constante necessidade de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade para com as fibras (Guaratini & Zanoni, 2000).

As principais características que são desejáveis nos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, proporcionarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Estas características, essenciais aos corantes, somente foram conseguidas com o aparecimento de corantes sintéticos (Costa, 1992).

Os corantes podem aderir às superfícies compatíveis por solução, por formação de ligação covalente ou de complexos com os seus sais ou metais, por adsorção física ou por retenção mecânica. Os corantes são classificados de acordo com a sua aplicação e estrutura química, e são compostos por um grupo de átomos conhecidos como cromóforos, responsáveis pela cor do corante que resulta da absorção de radiação visível. Estes centros contendo cromóforos são baseadas em diversos grupos funcionais, tais como azo, antraquinona, nitro e carbonilo. Estes grupos são constituídos por um sistema de ligações duplas conjugadas, e, juntamente com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de eletrões, são responsáveis pela cor e intensidade da mesma, respetivamente. Os cromóforos mais frequentes são os grupos $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ e $-NO$. Os auxocromos mais importantes são os grupos $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ (Günay, 2013).

A ligação química entre os corantes e as fibras é o resultado de diferentes forças de atração. O corante pode ser fixado à fibra através de vários mecanismos, geralmente em solução aquosa, e pode envolver quatro tipos de interações: forças de Van der Waals e pontes de hidrogénio, ligações covalentes e iónicas (Günay, 2013).

Consoante o método de fixação à fibra os corantes dividem-se por diversas classes: corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, de enxofre, de cuba, dispersos, pré-metalizados e branqueadores.

Corantes naturais

O conceito de "corante natural" abrange todos os corantes derivados de fontes naturais, como plantas, animais e minerais. É definido como qualquer substância corada extraída apenas por processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal. Há mais de 20 mil anos que o homem utiliza materiais

com cores. Já se tingiam materiais 3000 a.C., os corantes naturais que usavam eram extraídos a partir das plantas ou animais com água, por vezes em condições de fermentação. Os tecidos eram tingidos sendo envolvidos no extrato aquoso e secos de seguida. Estes corantes possuíam um limite de cores condicionado pela flora local. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. Um corante muito utilizado era o índigo, conhecido desde os egípcios, extraído da planta *Isatis tinctoria*.

Um corante natural deve ser solúvel no meio líquido onde vai ser mergulhado o material a tingir. Muitos têm sido os corantes naturais utilizados para tingir tecidos. No entanto, embora o mundo das plantas esteja cheio de cor, poucas substâncias coradas possuem as características de estabilidade à luz e à lavagem adequadas à sua aplicação aos têxteis.

Os corantes naturais podem ser classificados de diversas maneiras. A classificação mais antiga era de acordo com a ordem alfabética ou de acordo com os nomes botânicos. Atualmente, são classificados tendo em conta vários parâmetros como a composição química, a cor, a origem, a presença de compostos mordentes e a especificidade do composto mordente.

Com base na sua origem, os corantes naturais são classificados em três categorias: vegetal, animal ou mineral. Cerca de 500 corantes de origem vegetal derivam da raiz, folha, casca, tronco ou dos frutos das plantas (Kumbasar, 2011).

Dependendo da sua composição química, os corantes naturais pertencem a diferentes classes, as quais se apresentam na tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua composição química (Kumbasar, 2011)

Classificação	Descrição
Corantes de Índigo	Este grupo de corantes é um dos mais antigos corantes azuis utilizados pelo homem em têxteis e para além da cor azul são responsáveis pela coloração roxa. O extrato natural de índigo pode ser obtido a partir da fermentação das folhas de <i>Indigofera tinctoria</i> .
Corantes de antraquinona	Esta classe de corantes pode ser de origem vegetal ou mineral. A maioria dos corantes vermelhos baseiam-se na estrutura da antraquinona. Possuem boa solidez à luz, mas

Classificação	Descrição
	necessitam quase sempre do auxílio de um composto mordente. O <i>Madder</i> (<i>Rubia tinctorum</i>) e a cochonilha (inseto <i>Dactylopius coccus</i>) são exemplos desta classe de corantes.
Alfa-Naftoquinona	Estes corantes são usualmente dispersivos e originam tons de laranja. Um exemplo típico deste grupo é a henna, obtida a partir da <i>Lawsonia inermis</i> , cultivada essencialmente na Índia e no Egito. Outro exemplo é a juglona, obtida a partir das cascas de nozes verdes.
Flavonóides	Neste grupo existem as flavonas, isoflavonas, chalconas e auronas, que produzem a cor amarela. A luteolina é um exemplo de um corante amarelo, que confere cores brilhantes e sólidas na lã e na seda.
Diidropiranos	Os corantes desta classe são semelhantes na estrutura química às flavonas, conferem tons escuros na seda, na lã e no algodão. Exemplos comuns são o pau de campeche (<i>Haematoxylon campechianum</i>) e a madeira <i>Sappan</i> .
Antocianinas	Um exemplo desta classe de corantes é o carajurin, corante direto laranja para a lã e o algodão. É obtido a partir das folhas de <i>Arrabidaea chica</i> .
Carotenoides	O nome da classe caroteno é derivado do pigmento cor de laranja encontrado na cenoura. Neste grupo de corantes, a cor é devida à presença de ligações duplas conjugadas.

Alguns corantes necessitam da presença de um composto mordente para facilitar a sua fixação ao substrato têxtil. Estes compostos têm como função auxiliar o processo de coloração, criando e fortalecendo ligações entre o corante natural e o têxtil, aumentando a eficácia da coloração e a solidez às principais condicionantes do ciclo de vida. Geralmente um composto mordente é um sal metálico, apesar de existirem alguns compostos naturais que possuem capacidade mordente como os taninos. Estes compostos têm uma afinidade quer para o corante quer para a fibra.

Os corantes que são auxiliados por compostos mordentes são designados de **corantes adjetivos**. O corante hematoxilina obtido a partir da planta *Haematoxylum campechianum* é um exemplo de um corante adjetivo. Os corantes que não necessitam de um composto mordente são classificados de **corantes substantivos**. O índigo e o açafrão são exemplos de corantes substantivos (Kumbasar, 2011).

Um corante que produz sempre a mesma cor na presença de diversos compostos mordentes é classificado de **corante monogenético**. Se na presença de diferentes tipos de compostos mordentes um corante apresenta diferentes cores, este é designado de **corante poligenético**.

Um exemplo de um corante poligenético é a alizarina, que dependendo do tipo de mordente pode apresentar cor vermelha, castanha ou púrpura (Kumbasar, 2011; Bechtold & Mussak, 2009).

Com base na sua cor, os corantes naturais podem ser classificados como de cor vermelha, amarela, azul e tons negros.

Na tabela 2 descreve-se a classificação dos corantes de acordo com a sua cor.

Tabela 2 - Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua cor (Kumbasar, 2011)

Classificação	Descrição
Corante de cor vermelha	A maioria dos corantes vermelhos são encontrados nas raízes ou nas cascas dos troncos das plantas ou camuflados nos corpos de insetos. Em geral todos têm como base a antraquinona e os seus derivados. Este grupo de corantes são estáveis à luz e à lavagem.
Corante de cor amarela	A cor amarela é a mais viva e possivelmente a mais abundante na natureza. Cerca de 90 % dos corantes amarelos são os flavonóides. Geralmente, eles produzem tons claros e com

Classificação	Descrição
	desvanecimento rápido, com exceção da curcuma (também conhecida como açafrão e gengibre amarelo), que produz tons intensos, mas muito suscetíveis à luz pois emitem fluorescência. Relativamente à solidez à lavagem, os corantes naturais amarelos são menos suscetíveis à perda de cor.
Corante de cor azul	Os corantes de cor azul possuem uma excelente solidez à luz e à lavagem. O índigo e o pastel são exemplos desta classe de corantes naturais.
Corante de cor preta	Os corantes de tons pretos, na sua maioria são obtidos a partir de plantas ricas em taninos e, em fibras celulósicas e proteicas que conferem boas propriedades de solidez.

À semelhança dos corantes sintéticos, os naturais podem ser classificados com base no método de aplicação. Esta classificação segue-se na tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos corantes naturais com base no método de aplicação (Kumbasar, 2011)

Classificação	Descrição
Corantes mordentes	São corantes que necessitam de ser auxiliados por um composto mordente para se conseguirem fixar ao têxtil, pois por si só não possuem afinidade para este. Um corante mordente deve ter grupos doadores de eletrões capazes de formar um complexo com o sal metálico de transição. A cochonilha e o quermes são exemplos deste tipo de corantes.
Corantes de cuba	Os corantes deste grupo são insolúveis em água, sendo necessário convertê-los à forma

Classificação	Descrição
	solúvel antes da sua aplicação nas fibras têxteis. A verdadeira cor é produzida apenas na oxidação seguida por tratamento com uma solução de sabão quente, como por exemplo, o índigo.
Corantes diretos	Esta classe de corantes possuem uma elevada afinidade para as fibras celulósicas. Tingem a partir de um banho de corante a ferver. Poucos são os corantes naturais diretos, dos quais se destaca o açafrão e a casca de romã.
Corantes ácidos ou aniônicos	Os corantes pertencentes a este grupo são aplicados a partir de um meio ácido. As moléculas de corante têm grupos sulfônicos ou carboxílicos capazes de formar uma ligação com os grupos amina da lã e da seda. Um tratamento posterior com ácido tânico intensifica a solidez destes corantes. Um exemplo deste tipo de corante é o açafrão.
Corantes dispersos	Este tipo de corantes possuem uma massa molecular relativamente baixa, baixa solubilidade e não tem grupos de solubilização fortes. Podem ser aplicados a fibras sintéticas hidrofóbicas de pH neutro a ligeiramente ácido, mas também a substratos têxteis como a seda e a lã.
Corantes básicos ou catiónicos	Os corantes básicos na ionização fornecem cátions e formam uma ligação eletrovalente com o grupo -COOH da lã e da seda. Estes corantes possuem pouca solidez à luz e a berberina é um exemplo comum.

2.2.2 Principais problemas do tingimento convencional

A contaminação das águas naturais tornou-se um dos maiores problemas da sociedade moderna, e a utilização económica deste recurso natural em processos de produção ganhou uma atenção especial, uma vez que as previsões para os próximos anos, da quantidade de água necessária *per capita* é preocupante. Este problema ambiental está relacionado não só com os seus resíduos através do uso indevido, mas também com o lançamento nos cursos de água de efluentes industriais e domésticos. De todos os setores industriais destaca-se a indústria de tingimento têxtil. Apesar da legislação ambiental obrigar as indústrias a eliminar a cor dos seus efluentes contendo corantes, antes de os descartar nos cursos de água, esta não é cumprida integralmente.

Na indústria têxtil, são descartadas cerca de 200 kT/ano (dados de 2011) de corantes sintéticos para os efluentes durante os processos de tingimento e acabamento, devido à ineficiência do processo de tingimento. Independentemente das características dos corantes escolhidos, a etapa final de todo o processo de tingimento envolve a lavagem para remover os excessos dos corantes originais ou dos hidrolisados não fixados à fibra nos passos subsequentes. Estima-se que aproximadamente 10-50 % dos corantes utilizados no processo de tingimento são perdidos e acabam nos efluentes a contaminar o meio ambiente, com cerca de um milhão de toneladas destes compostos. Infelizmente, a maioria desses corantes não são eliminados nos processos de tratamento convencionais de esgotos e persistem no meio ambiente como resultado da sua elevada estabilidade à luz, temperatura, água e detergentes. A origem sintética e estrutura aromática complexa destes agentes torna-os mais recalcitrantes à biodegradação.

Os efluentes têxteis são caracterizados por flutuações extremas de muitos parâmetros, tais como carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO), pH, cor e salinidade. Além da poluição visual, a poluição dos cursos de água com estes compostos provoca alterações nos ciclos biológicos de todo o ecossistema aquático, afetando particularmente os processos de fotossíntese e oxigenação dos cursos aquáticos, impedindo a passagem da luz solar através da água e causando deficiência de oxigénio que limita o uso benéfico a jusante como a pesca e irrigação.

No que diz respeito ao número e volumes de produção, os corantes azo representam o maior grupo de corantes, constituindo 60-70 % de todos os corantes orgânicos produzidos no mundo. Vários estudos têm demonstrado que esta classe de corantes e os seus derivados, podem ser cancerígenos e/ou mutagénicos, representando perigo para a saúde humana, uma vez que os sistemas de tratamento de esgotos e estações de tratamento de água são ineficazes na remoção

da cor e nas propriedades mutagénicas de alguns corantes. O insucesso nos processos de tratamento deve-se à elevada estabilidade atribuída a estes compostos para resistirem à biodegradação para satisfazer as exigências do mercado consumidor relativamente à durabilidade das cores nas fibras (Günay, 2013).

Neste contexto, e considerando a importância dos produtos coloridos nas sociedades atuais, é de extrema importância otimizar o processo de coloração com o objetivo de reduzir o impacto ambiental da indústria têxtil.

2.3 Biocoloração

Devido à crescente consciência sobre o valor biológico de produtos ecológicos e atendendo ao impacto dos corantes sintéticos no meio ambiente, gerou-se um renovado interesse dos consumidores relativamente ao uso de têxteis (de preferência, materiais de fibras naturais) tingidos com corantes naturais, mais amigos do ambiente. Para além do respeito pelo ambiente, destaca-se alguns parâmetros na biocoloração, tais como a diminuição da toxicidade, propriedades antibacterianas, anti-alérgicas ou desodorizantes e a harmonização dos tons naturais.

Os corantes naturais são conhecidos pela sua aplicação na coloração de alimentos, couro, assim como fibras naturais, como lã, seda e algodão como principais áreas de aplicação, desde dos tempos pré-históricos.

A indústria têxtil tem vindo apostar cada vez mais na economia circular, eco-sustentabilidade e consciência humana, uma das suas estratégias é a substituição do uso de corantes sintéticos pelos naturais.

Um processo de coloração de substratos têxteis utilizando extratos vegetais acarreta inúmeras vantagens. É de salientar que os tons produzidos por corantes naturais são geralmente brilhantes, macios e harmoniosos para o olho humano, bem como que o corante natural pode dar origem a uma gama de cores por mistura. Uma pequena variação na técnica de coloração ou a utilização de diferentes mordentes com o mesmo corante pode alterar as cores numa gama vasta de tons ou criar cores totalmente novas, que não são tão fáceis de obter com corantes sintéticos.

Do ponto de vista ambiental é de destacar que contrariamente às matérias-primas de base não renovável usadas na produção de corantes sintéticos, os corantes naturais são geralmente renováveis, sendo produzidos à base de vegetais e, ao mesmo tempo biodegradáveis. Assim, a aplicação de corantes naturais reduz o consumo de combustíveis fósseis (petróleo) usados na

síntese de corantes sintéticos. Nalguns casos, como o índigo, os resíduos do processo tornam-se um fertilizante ideal para uso em campos agrícolas. Portanto, não há problema na eliminação destes resíduos naturais.

Muitas plantas prosperam em terrenos baldios, não acarretando custos adicionais para o seu cultivo. Assim, a utilização de espaços baldios é um valor adicional à aplicação de corantes naturais na coloração.

A biocoloração proporciona novas oportunidades de trabalho para todos os envolvidos no cultivo, extração e aplicação desses corantes sobre materiais têxteis.

Relativamente ao produto final, o uso de corantes naturais nos substratos têxteis pode levar ao desbotamento, mas não mancham os têxteis adjacentes, sendo o açafrão uma exceção. Na sua maioria são anti-alérgicos e à prova de traça.

A maioria dos constituintes dos corantes naturais revelam-se seguros em contacto com a pele e na sua maioria não representam perigo para a saúde humana. Alguns dos corantes naturais são reforçados com a idade, enquanto os corantes sintéticos acabam por desaparecer com o tempo.

A biocoloração pode ser levada a cabo em meio alcalino, ácido ou neutro. De forma a que haja uma fixação adequada dos corantes naturais em qualquer fibra têxtil, em alguns casos é necessário o auxílio de compostos mordentes. A aplicação pode ser feita antes da biocoloração, durante a coloração ou após biocoloração (Kumbasar, 2011).

Em Portugal a biocoloração já começou a dar os seus primeiros passos com a criação do projeto ALGO.NATUR pela empresa Tintex, especialista em tinturaria e acabamentos em malhas e tecidos. O projeto ALGO.NATUR permitiu o desenvolvimento de um processo ecológico inovador de coloração de substratos têxteis usando extratos naturais, inexistente até à data a nível mundial, a uma escala industrial. Deste modo, a Tintex pretendeu obter têxteis coloridos através de um processo ecológico, económico e saudável para o utilizador, e com um elevado desempenho em termos da solidez da cor e de outras características têxteis exigidas pelo mercado. A avaliação do ciclo de vida dos novos substratos coloridos foi realizada por comparação com os tingidos por processos convencionais (com corantes reativos). Esta avaliação revelou, a título de exemplo, uma diminuição de 85 % relativamente ao consumo de produtos químicos, e de 41 % relativamente ao consumo de gás natural, do processo de coloração desenvolvido, face ao processo de tingimento convencional. O projeto apoiado pelo Programa Operacional Fatores de Competitividade (COMPETE) no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico, contou com a parceria do CeNTI na investigação em termos do desenvolvimento tecnológico do

processo inovador de tingimento e do CITEVE, responsável pela definição dos requisitos técnicos dos produtos e processos têxteis, e pela análise do ciclo de vida. A empresa com vista a proteger os produtos gerados pelo processo de coloração sustentável desenvolvido no âmbito deste projeto criou e registou uma marca própria – COLORAU. O sucesso deste processo tão inovador e sustentável foi reconhecido com o prémio INOVATÊXTEL 2015 (COMPETE 2020, 2016).

2.3.1 Plantas com potencial corante

O metabolismo primário das plantas consiste no conjunto de processos metabólicos que desempenham uma função essencial na planta, tais como a fotossíntese, a respiração e o transporte de solutos. Os compostos envolvidos neste metabolismo possuem uma distribuição universal nas plantas. É o caso dos aminoácidos, dos nucleótidos, dos lípidos, dos hidratos de carbono e da clorofila. Em contrapartida, o metabolismo secundário produz uma variedade de compostos orgânicos os quais não possuem uma distribuição universal, isto é, os metabolitos secundários são restritos a uma espécie vegetal ou a um grupo de espécies relacionadas, enquanto os primários são encontrados em todo o reino vegetal (Vieira *et al.*, 2010).

As plantas constituem uma fonte natural de compostos bioativos (metabolitos secundários) incluindo antioxidantes como os compostos fenólicos (ácidos fenólicos, taninos, flavonóides), vitaminas, carotenoides, alcaloides, entre outros com diversas ações na promoção da saúde e geração de diversas cores. Muitos destes compostos possuem grande valor agregado devido às suas aplicações como por exemplo corantes naturais e substitutos de antioxidantes sintéticos.

Os compostos bioativos nas plantas podem ser divididos em três grupos quimicamente distintos: terpenos, compostos fenólicos e alcaloides.

Os terpenos constituem o maior grupo de produtos secundários, alguns possuem uma função bem caracterizada no crescimento e desenvolvimento da planta, podendo ser considerados em alguns casos metabolitos primários ao invés de secundários. Alguns exemplos incluem os carotenoides de cores vermelha, amarela e laranja, tetraterpenos que atuam como pigmentos acessórios na fotossíntese e protegem os tecidos fotossintéticos contra a fotoxidação, apresentando atividade antioxidante (Lichtenthaler, 1999).

Os compostos fenólicos são encontrados em todas as partes das plantas, mas distribuídos em quantidades diferentes em cada uma delas, podendo variar em diferentes populações de uma mesma espécie. O tipo e variedade de polifenóis variam com o estado de desenvolvimento da planta, condições ambientais, entre outros fatores. A estrutura química dos compostos fenólicos

determina a sua capacidade de atuar como captadores de radicais livres. O tipo de composto, o grau de metoxilação e o número de hidroxilos são alguns dos parâmetros que determinam esta atividade antioxidante, possibilitando atuarem como agentes redutores, exercendo proteção ao organismo contra o *stress* oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (Gómez-Ruiz, 2007). As propriedades biológicas dos compostos fenólicos estão relacionadas com a atividade que cada fenol exerce sobre determinado meio. Esta atividade, por sua vez, dependerá da estrutura química do composto, podendo ser determinada pela ação da molécula como agente redutor.

Os taninos são glicosídeos amplamente distribuídos em plantas e substâncias não cristalinas, de cores que podem variar do branco ao castanho claro. Os flavonóides constituem a maior da classe de compostos fenólicos vegetais: são os pigmentos mais comuns depois da clorofila e dos carotenoides. Podem ser divididos em antocianinas e flavonóides não antociânicos. As antocianinas representam, juntamente com os carotenoides, a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Encontram-se amplamente distribuídas em flores, frutos e demais plantas superiores, são encontradas em grande número de espécies de plantas e responsáveis por uma infinidade de cores, entre o laranja, o vermelho, o lilás e o azul, dependendo do meio em que se encontram.

As clorofilas constituem a classe de pigmentos mais largamente distribuída na natureza, principalmente, em folhas e outras partes verdes de quase todas as plantas. Nos cloroplastos, juntamente com as clorofilas, é encontrada outra classe de pigmentos, os carotenoides. Os carotenoides possuem muitas funções biológicas, entre elas a ação antioxidante contra radicais livres e cor intensa, que varia do amarelo ao vermelho (Vieira *et al.*, 2010).

Chrysanthemum segetum

Chrysanthemum segetum é uma espécie de planta com flor, anual, pertencente à família Asteraceae. Pampilho-das-searas e malmequer-bravo são alguns dos nomes comuns desta espécie. Oriunda do sudoeste da Ásia, naturalizada no Oeste, Este e Norte da Europa e na Região Mediterrânica. Em Portugal, é vulgar em todo o território continental como também nos Arquipélagos dos Açores e da Madeira. Não se encontra protegida por legislação portuguesa ou da Comunidade Europeia. É pouco exigente em relação à composição do solo, ocorrendo com

maior frequência em terras cultivadas, pousios e incultos. A época de floração ocorre entre março e julho, inclusive (Jardim Botânico UTAD, 2016).

As pétalas desta espécie são ricas em flavonóides, que lhe conferem um corante amarelo. Um dos flavonóides presentes é a quercetina que possui propriedades antioxidantes (Stich *et al.*, 1997).

Acacia dealbata

Acacia dealbata é uma espécie de árvore da família Fabaceae, é conhecida vulgarmente como mimosa ou acácia-mimosa. Oriunda do sudeste da Austrália e da Tasmânia, foi naturalizada na Península Ibérica e noutras regiões do planeta. Em Portugal está presente em todo o território continental e no Arquipélago da Madeira. A época de floração está compreendida entre o mês de janeiro a março (Jardim Botânico UTAD, 2016) e ocorre em orlas de povoamentos florestais, pinhais e matagais. Coloniza muito eficazmente áreas perturbadas e percorridas por incêndios. Trata-se de uma espécie com grande amplitude ecológica, ocorre em dunas, margens de cursos de água, vertentes com elevada exposição, bermas e taludes (Flora-on, 2016).

Allium cepa

Allium cepa é o nome científico da planta cujo nome popular é cebola, uma das plantas mais cultivadas e antigas do mundo, a cebola é alimento, tempero e medicamento. Tipicamente as cebolas são anuais de inverno (em climas tropicais), plantadas no outono e colhidas na primavera e verão, mas atualmente, há cultivares precoces e tardios, para os mais diversos climas. Planta de textura herbácea, apresenta folhas cilíndricas, ocas, verdes, macias e aromáticas. Apresenta um bolbo tunicado de tamanho variável, formado por camadas sobrepostas e concêntricas das bainhas das folhas, carnosas e suculentas, que acumulam material de reserva. O bolbo é recoberto exteriormente por membranas delgadas e secas (cascas), que podem ser amarelas, brancas, castanhas ou roxas. Estas cascas têm na sua constituição flavonóides, nomeadamente a quercetina, um flavonóide amplamente distribuído no reino vegetal, que lhe conferem propriedades antioxidantes (Block, 2010).

Castanea sativa

Castanea sativa é uma espécie de árvore da família Fabaceae, é conhecida vulgarmente como castanheiro. É uma essência de origem mediterrânica, a qual foi largamente introduzida na Europa

Ocidental, do Centro e mesmo do Norte (Dinamarca e Suécia). Encontra-se atualmente disseminada em 3 zonas: a Europa mediterrânica, o Sudeste do Norte dos E.U.A e o núcleo do Oriente que engloba o Japão, a Coreia e a China Oriental. É uma essência integrada no carvalho caducifólio, ocorrendo em toda a área central e ocidental do mediterrâneo. Em Portugal, ocorre em todas as províncias continentais portuguesas e as suas maiores áreas encontram-se em Trás-os-Montes, parte das Beiras, Portalegre e Monchique. A época de floração está compreendida entre o mês de maio a junho. Do castanheiro obtém-se lenha, fruta e taninos (Jardim Botânico UTAD, 2016).

Mentha piperita

Mentha piperita é um género da família Lamiaceae, é conhecida vulgarmente como hortelã e encontra-se em locais húmidos. A época de floração está compreendida entre o mês de maio a outubro. (Jardim Botânico UTAD, 2016). As suas folhas possuem cerca de 0,02 % de compostos fenólicos, sendo que destes 75 % podem ser extraídos por meio de infusões (McKay & Blumberg, 2006).

Urtica dioica

Urtica dioica é uma planta pertencente à família *Urticaceae*, vulgarmente conhecida como urtiga. A sua época de floração ocorre entre maio e junho (Jardim Botânico UTAD, 2016). Está presente em bosques fechados e orlas de galerias ripícolas e outros locais sombrios, também em baldios, incultos, campos agrícolas. Erva ruderal, com preferência por solos nitrófilos e húmidos (Flora-on, 2016).

2.3.2 Técnicas de extração de corantes de origem natural

A natureza oferece uma riqueza de plantas que têm um conteúdo de corantes naturais e que são utilizados para a coloração natural, muitos destes desde a antiguidade. Várias partes de plantas, como raízes, caules, folhas, cascas, frutos e sementes podem conter corantes, que podem ser explorados para diversos fins. Normalmente, os corantes naturais são extraídos a partir das raízes, caules, folhas, flores, frutos de várias plantas, corpos secos de determinados insetos e minerais. Algumas plantas podem ter mais do que uma cor, dependendo de que parte da planta se utiliza. O tom da cor que uma planta produzir irá variar consoante a época do ano que a planta é colhida, como foi cultivada, as condições do solo, entre outros fatores. Os minerais da água usada no

banho de tingimento também podem alterar a cor. Alguns corantes naturais contêm mordentes naturais.

Os corantes naturais podem ser extraídos usando métodos aquosos, isto é, utilizando água para a extração, com ou sem adição de sais, de ácidos, de bases ou de álcoois no banho de extração. A extração pode ser feita com recurso a fluidos supercríticos, auxiliada por enzimas ou com solventes orgânicos. Finalmente, para filtrar, evaporar ou secar utilizam-se equipamentos de ultrafiltração, centrífugas rotativas ou extração sob pressão reduzida. Para a otimização do processo de extração aquosa de um corante, este é efetuado variando condições como o tempo de extração, a temperatura e o pH do banho de extração e a concentração da fonte de cor no extrato vegetal (Kumbasar, 2011).

2.3.3 Limitações da biocoloração

Apesar das inúmeras vantagens, a biocoloração acarreta algumas desvantagens inerentes, que são responsáveis pelo declínio desta arte antiga de tingimento de têxteis.

Subsistem algumas desvantagens intrínsecas aos processos ecológicos de coloração como a dificuldade em reproduzir os mesmos tons com corantes naturais, uma vez que os produtos naturais variam de colheita para colheita, de um lugar para outro, de espécie para espécie, da fase de maturação, entre outros. Logo, é difícil padronizar um procedimento para o uso de extratos vegetais num processo de tingimento.

Para além disso, o processo de tingimento utilizando corantes naturais exige mão-de-obra qualificada e é, portanto, mais caro. Os corantes naturais também apresentam um baixo rendimento e assim necessitam do uso de mais matéria-prima e de maior tempo de tingimento.

É também de salientar que atualmente, a maioria dos corantes naturais com algumas exceções requerem o uso de mordentes (um exemplo são os iões metálicos) para aderirem ao substrato têxtil. Durante a coloração, uma porção substancial do mordente permanece no banho junto com o corante residual e pode representar um grave problema aquando do tratamento dos efluentes líquidos, tendo, portanto, um elevado impacto ambiental, o que contraria a sua aplicação como processo eco sustentável de coloração de produtos têxteis.

No que diz respeito ao produto final, com algumas exceções a maior parte dos corantes naturais têm pouca durabilidade no substrato têxtil, mesmo quando aplicado em conjunto com um

mordente. Portanto, às vezes as avaliações de desempenho da solidez da cor demonstram que são inadequados para o uso na indústria têxtil moderna (Kumbasar, 2011).

De forma a minimizar/ultrapassar as desvantagens existentes na utilização dos corantes naturais, tem havido bastante pesquisa de métodos que permitam a utilização dos corantes naturais sem que estes prejudiquem o ambiente, nomeadamente a suspensão do uso de compostos mordentes. Das alternativas desenvolvidas, destaca-se o uso de compostos mordentes alternativos, de origem vegetal, como os taninos, ácido cítrico e carbonato de sódio, bem como a utilização de enzimas oxidorreductases tais como a lacase.

Solidez da cor

Um dos grandes obstáculos da utilização de corantes naturais no processo de tingimento têxtil reside na sua reduzida solidez à lavagem, luz, fricção e suor (Kumbasar, 2011).

A exposição à luz e lavagem são as principais condicionantes dos produtos têxteis coloridos. Os efeitos visuais observados como resultado dos testes de solidez podem ser causados tanto por uma decomposição química do corante como pela remoção do corante do têxtil, ou por ambos. Os corantes que têm um baixo grau de afinidade com o substrato têxtil, oferecem pouca resistência aos processos de tratamento húmido, permitindo a sua libertação durante as lavagens. Do mesmo modo, os agentes de brilho fluorescentes contidos nos detergentes de utilização doméstica podem depositar-se nas fibras têxteis e, posteriormente, conferir algum efeito adicional na alteração da aparência da cor.

A avaliação da solidez pode também ser afetada pela espessura das fibras, pois uma fração de corante numa fibra fina encontra-se muito mais espalhada ao longo de uma grande área de superfície do que a mesma quantidade espalhada numa fibra mais grossa. O grau de compactação da estrutura da fibra pode também ter impacto na facilidade com que o corante enfraquece ou pode ser removido durante as lavagens.

A avaliação objetiva dos efeitos obtidos, relativamente à luz, é efetuada com base na comparação visual da intensidade de qualquer mudança na aparência da amostra através da escala de cinzentos, descrita na norma EN ISO 105-A02 (Ingamells, 1993; Sá, 2008).

As condições de lavagem doméstica e comercial são descritas em testes de lavagem ISO 6330 que possibilitam simular as condições de lavagem encontradas no uso normal diário. Se possível, as mudanças de cor devem ser avaliadas utilizando as escalas de cinzentos. Se estas não estiverem disponíveis, os testes de avaliação do grau de manchamento das diferentes malhas

brancas devem ser comparadas com um padrão, tanto através do uso de uma tira de multifibras ou da utilização de uma peça de malha não tingida de tamanho idêntico cozida de um lado do padrão e do outro lado um bocado de malha especificada, não tingida e diferente (Broadbent, 2001; Sá, 2008).

2.3.4 Enzimas na Indústria têxtil

As enzimas estão a ganhar cada vez um papel mais importante como uma ferramenta em vários processos de pré-tratamento e de acabamento têxtil em meio aquoso. Estes processos convencionais na indústria têxtil são muitas vezes caracterizados por altas concentrações de produtos químicos, pH alcalino ou ácido e altas temperaturas, com consequente elevado consumo energético. As enzimas são catalisadores muito específicos, operam melhor à pressão atmosférica, a temperaturas medianas e, muitas vezes, a pH neutro (Cabral *et al.*, 2003).

Os processos enzimáticos oferecem grandes vantagens em relação aos tratamentos convencionais, incluindo economias em produtos químicos e em energia, e menos ou nenhum impacto sobre o meio ambiente. Além disso, se controladas cuidadosamente, as enzimas não causam nenhum dano à fibra (Cavaco-Paulo & Gubitz, 2003).

Das 7000 enzimas conhecidas, somente cerca de 75 são usadas em processos relacionados com o setor têxtil.

As principais enzimas aplicadas neste setor industrial são as hidrólases e as oxirredutases. O grupo das hidrólases inclui celulasas, proteases, pectinases e esterases. O potencial de proteases foi avaliado para a remoção de escamas nas fibras de lã, resultando numa melhoria do comportamento anti-feltragem. Contudo, o processo industrial ainda não foi executado.

As esterases também têm sido estudadas com êxito para a hidrólise parcial de superfícies de fibras sintéticas, melhorando a sua hidrofilicidade e auxiliando os passos adicionais de acabamento. Além das enzimas hidrolíticas, as oxidorredutases, também têm sido utilizados como ferramentas poderosas em várias etapas de processamento de têxteis (Cavaco-Paulo *et al.*, 2008).

Oxidorredutases

Algumas enzimas oxidorredutases têm a capacidade de atuar em determinados substratos que possuem a capacidade de gerar ou remover cor. A enzima é capaz de gerar a polimerização “*in situ*” destes compostos, originando polímeros coloridos à superfície do substrato, através de substâncias de baixo peso molecular.

Os compostos que são oxidados pelas enzimas são pequenos compostos aromáticos incolores, tais como diaminas, aminofenóis e fenóis, descritos como modificadores de corantes. A oxidação-redução de um substrato normalmente envolve a formação de um radical livre (catião), que pode ainda sofrer reações não enzimáticas, resultando em moléculas diméricas, oligoméricas e poliméricas.

Para a coloração enzimática pelo menos um dos intermediários na polimerização deve ser orto- ou para- diamina ou aminofenol. O precursor do corante pode ser usado isolado ou em combinação com um modificador apropriado, que proporcionará a obtenção de novas cores no processo de coloração. O precursor reage com o modificador na presença da enzima, convertendo-o num composto colorido, num encurtado período de tempo (Tzanov *et al.*, 2003a).

Lacases

As lacases são enzimas extracelulares, multicobre e que se encontram em plantas, insetos, bactérias, mas são mais predominantes em fungos (Cavaco-Paulo *et al.*, 2008). Catalisam a oxidação de substratos de baixo peso molecular, como fenóis e aminas aromáticas e alifáticas, para os seus respetivos radicais usando oxigénio molecular formando água ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$).

Estas enzimas oxidam fenóis através da captação do átomo de hidrogénio resultando na formação dos radicais fenoxilo correspondentes, sendo que estas espécies reativas podem realizar reações não enzimáticas noutras etapas. Assim, a lacase é usada para transformar substratos (modificadores de corante) em produtos intensamente coloridos, com recurso a precursores de corante, e alguns desses com boas capacidades de tingimento (figura 2).

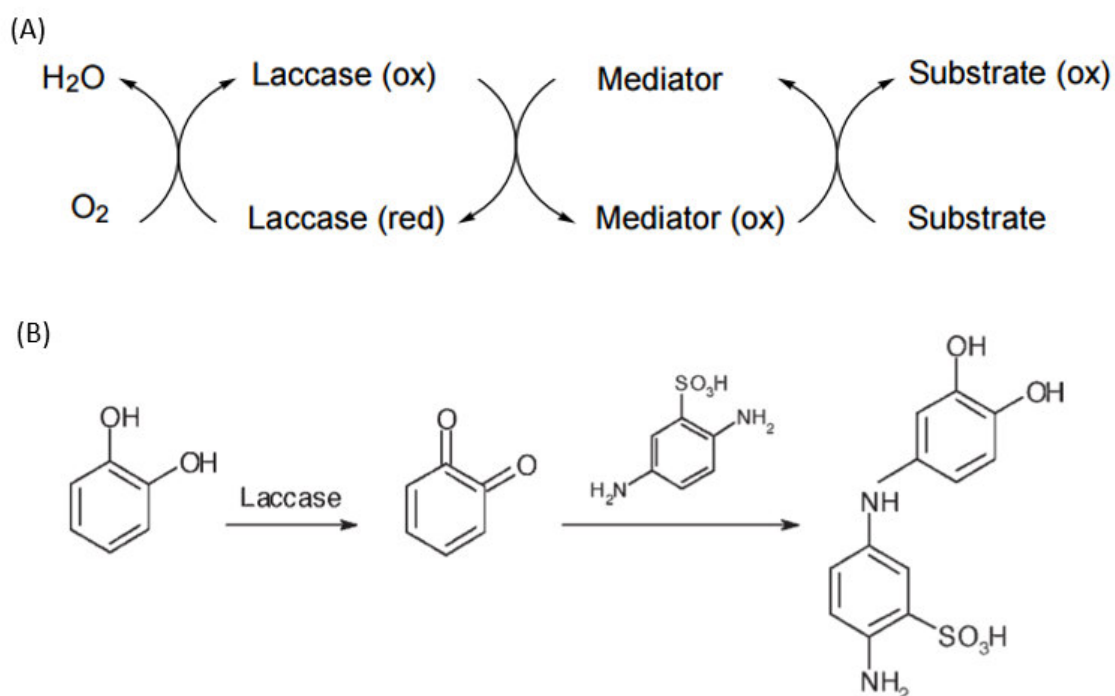


Figura 2 - Representação esquemática do ciclo redox da lacase em combinação com um medidor (A); Mecanismo esperado da reação entre o precursor e o modificador do corante (B) (Retirado de Zille, 2005 e de Tzanov *et al.*, 2003a).

O precursor é uma molécula pequena que atua como um tipo de “transportador de elétrons” uma vez que é oxidado pela enzima gerando um intermediário fortemente oxidante, o co-precursor. Este difunde-se para longe do centro ativo da enzima e por sua vez oxida qualquer substrato, que devido ao seu tamanho não pode entrar diretamente no centro ativo da enzima. Os precursores mais utilizados são: o ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS), o ácido 2,5diaminobenzenosulfônico (DABSA), o hidroxibenzotriazol (HBT), o ácido violurico (VIO) e o 1-oxi2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) (Zille, 2005; Tzanov *et al.*, 2003a).

Tzanov e colaboradores (2003b) desenvolveram um processo de tingimento de lã assistido por lacase, usando temperaturas baixas e sem recorrer a auxiliares de tingimento, o que permitiu reduzir o consumo de água e energia. Mais recentemente, Kim e colaboradores (2007) descreveram a utilização de flavonóides naturais para tingir algodão por um processo enzimático catalisado por lacases (Kim *et al.*, 2007).

2.4 Métodos de modificação da superfície têxtil

A aplicação de métodos de modificação da superfície têxtil permite melhorar a afinidade de soluções coradas para substratos têxteis, sem afetar a integridade dos materiais têxteis. O têxtil pré-tratado apresenta uma maior homogeneidade e solidez às principais condicionantes do ciclo de vida têxtil.

Alguns autores delimitam os métodos em dois grupos, dependendo se eles envolvem mudanças na composição das fibras (modificação química) ou alterações na estrutura da fibra (modificação física) (Günay, 2013).

Como já referido, a maioria dos corantes naturais necessita de um composto mordente no processo de coloração para promover uma melhoria da fixação do corante ao têxtil. Os compostos mordentes podem ser utilizados como auxiliares durante a coloração como também ser utilizados como um pré-tratamento. O alúmen, composto mordente de origem mineral, é um dos mais utilizados na indústria têxtil.

A cationização é um dos métodos mais atuais que permite alcançar uma carga eletropositiva na superfície têxtil. A cationização consiste na modificação química das fibras têxteis de modo a gerar zonas de tingimento catiónicas. Isto permite que o têxtil atraia facilmente corantes aniônicos (diretos, reativos, de dispersão e ácidos), sem a necessidade de grandes quantidades de sal. Este processo tem um elevado potencial de impacto como pré-tratamento de algodão, uma vez que a quantidade de produtos químicos necessários para tingir o algodão pode, potencialmente, ser reduzido até 50 % (Cotton Incorporated, 2009).

Dos vários biopolímeros disponíveis, o quitosano (polissacárido catiónico) é um dos mais recomendados, devido às suas propriedades químicas e biológicas únicas e à sua solubilidade em soluções ácidas que o torna facilmente aplicável em processos industriais. A base do quitosano é um polissacárido, o poli (1,4)2-amino-2-desoxi-b-D-glucano, vulgarmente obtido por desacetilação da quitina, que se encontra amplamente presente na natureza, como componente de alguns fungos, no exo-esqueleto de insetos e de invertebrados marinhos (caranguejos e camarões).

A fórmula química do quitosano é idêntica à da celulose (figura 3), porém no caso do quitosano o grupo 2-hidroxilo da celulose é substituído por um grupo amina primária alifática. De entre outras utilizações, foi demonstrado recentemente que o quitosano incrementa a adsorção do corante pelas fibras de algodão, e que pode ser utilizado como agente ligante no tingimento do algodão (Günay, 2013). Também Gupta & Haile (2007) demonstraram que algodão pré-tratado com

quitosano apresenta maior capacidade de coloração e é possível obter tons brilhantes com elevada solidez à lavagem.

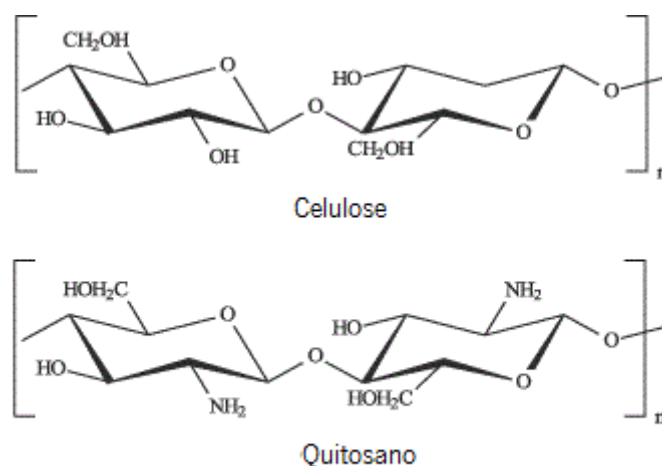


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura primária da celulose e do quitosano, sendo n o grau de polimerização (Retirada de Assis et al., 2003).

A caustificação consiste num tratamento alcalino (NaOH) do material têxtil com objetivo de melhorar propriedades físico-químicas da fibra, nomeadamente o brilho, aumento da afinidade tintorial e estabilidade dimensional (CITEVE, 2012b).

O pré-tratamento com plasma é um dos métodos de modificação física da superfície têxtil mais utilizadas. O plasma é o quarto estado físico da matéria, um gás em que uma certa porção das partículas se encontra ionizada (Günay, 2013). Existem essencialmente dois tipos de plasma que podem ser produzidos em laboratório, o quente e o frio. Para a aplicação em materiais têxteis é utilizado o plasma frio (figura 4), pois os quentes atingem temperaturas de 726°C , ou seja, temperaturas inadequadas para uso com substratos têxteis. Embora a sua aplicação esteja mais direcionada para as fibras sintéticas, estudos recentes demonstraram que a sua aplicação em lã também é eficiente. O plasma pode ser produzido a partir da aplicação de campos elétricos de baixa frequência (50 KHz até 500 KHz), radiofrequência (13.56 MHz), por micro-ondas (915 MHz até 2450 MHz), em reatores com atmosfera de composição controlada, cuja seleção condiciona a natureza das modificações químicas introduzidas nas superfícies tratadas. O tratamento com plasma permite alterar a morfologia da superfície dos tecidos, podendo tornar o tecido hidrofóbico quando este é hidrofílico ou vice-versa. Estas alterações só afetam a superfície do tecido, não

afetando o interior deste. Uma das grandes vantagens da utilização deste método é que ele é amigável ao ambiente pois não produz resíduos e desperdícios (Hauser, 2011).

A figura 4 representa esquematicamente um processo de plasma a frio.

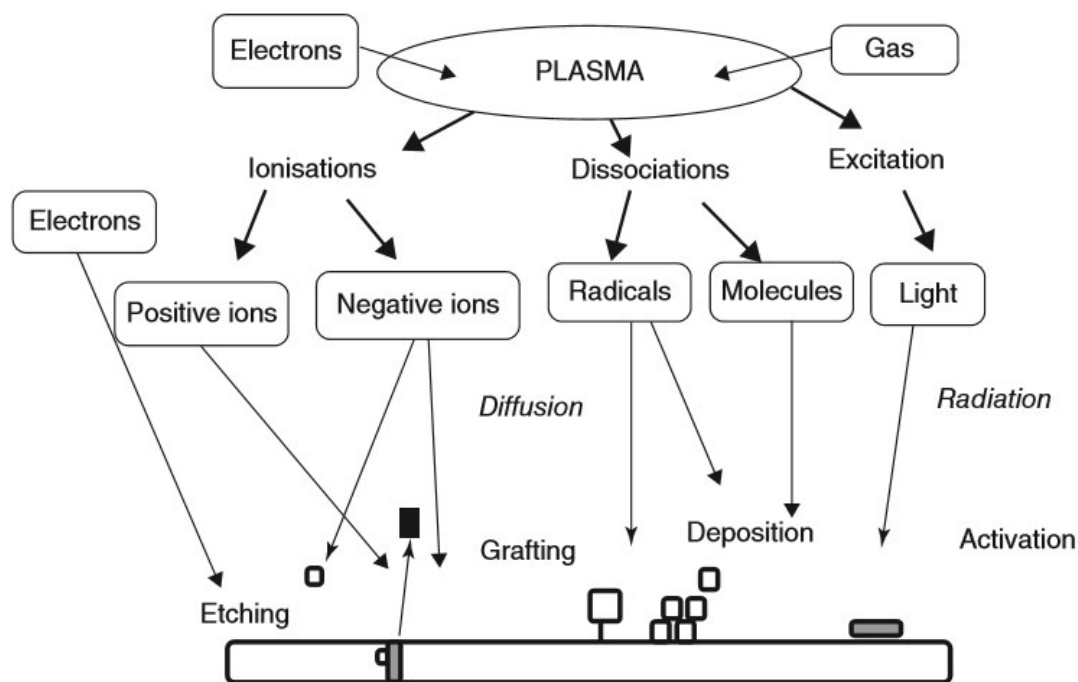


Figura 4 - Esquema representativo de um processo de plasma a frio (Retirado de Hauser, 2011).

2.5 Têxteis multifuncionais

Ao longo da História da Humanidade, os têxteis têm desempenhado várias funções, desde da proteção à moda. A concorrência dos países de mão-de-obra barata, assim como as cada vez mais específicas e avançadas necessidades do mercado, têm impulsionado a cooperação entre várias áreas científicas no sentido de desenvolver têxteis com características funcionais.

Os produtos desenvolvidos e em desenvolvimento apresentam diversas funcionalidades como proteção (UV, antimicrobiana, térmica, ao fogo), conforto térmico, propriedades anti-encolhimento, anti-nódoas, anti-borboto e cosmética (Shi & Xin, 2007).

Os têxteis cosméticos são um conceito recente, cujo propósito é basicamente a aplicação de agentes cosméticos na pele humana, tirando partido da interface pele - substrato têxtil. Devido ao contacto do têxtil com a pele, diversos nutrientes (por exemplo nutrientes anti-idade, vitaminas, hidratantes, antioxidantes, entre outros) podem ser incorporados no têxtil e libertados, de forma

progressiva pela roupa, podendo ser posteriormente absorvidos pela pele. Existe um vasto leque de produtos cosméticos cuja utilização pode provocar efeitos interessantes na pele tais como antioxidante, hidratante, emagrecimento e relaxante (Shi & Xin, 2007).

A maioria do vestuário produzido com produtos cosméticos é roupa interior e de noite (pijamas, camisas de dormir), mas também existem meias e calças de ganga funcionalizadas (Guardacci, 2006).

Exemplos de produtos funcionalizados já disponíveis no mercado são roupas da marca La Chatte Eco Fun® (Brasil), contendo nanopartículas de Aloé Vera, Jojoba, e vitaminas A, E e F (Textime News, 2010); as meias Cocoon Sock que contêm microcápsulas com ingredientes cosméticos que hidratam e amaciam a pele, e as meias de descanso Revitalizing Panty, da Mindreaders®, que contêm microcápsulas com óleos essenciais (Mindreaders – Performance Textiles, 2010).

A vantagem óbvia da utilização dos têxteis cosméticos, em relação à utilização das loções e cremes habituais, assenta no modo e tempo de libertação do nutriente. Em relação ao modo, o facto de eliminar uma etapa (a aplicação da loção ou creme) torna o processo muito mais expedito. Em relação ao tempo de libertação, podem constituir um meio mais eficaz de fornecer o agente cosmético, já que normalmente as loções e os cremes só têm efeito num determinado intervalo de tempo. Porém, também podem ser apontadas algumas desvantagens dos têxteis cosméticos, relacionadas principalmente com a fraca absorção por parte da pele e a libertação lenta dos nutrientes presentes no têxtil, o que poderá afetar e limitar sua eficácia (Nelson, 2002).

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Espectrofotometria de absorção ultravioleta

A sensação de cor é uma característica da experiência humana. A natureza fornece uma exibição particularmente viva da cor. As cores são usadas de muitas maneiras variadas, por exemplo para roupas, tintas, alimentos, iluminação, cosméticos, papel, móveis, e para identificação e segurança. Apesar da nossa familiaridade com ela, não existe uma resposta simples para a pergunta "Qual é a cor, e como é que a vamos ver?" Existem três fases principais na percepção da cor, mas cada uma é constituída por numerosos processos complicados:

- a absorção de luz colorida que entra no olho pelas células sensíveis na retina, que reveste a parte de trás do globo ocular;
- a transmissão dos impulsos nervosos da retina para o cérebro através do nervo ótico;
- a interpretação destes sinais quando atingem o córtex visual do cérebro.

Para interpretar a cor, é essencial conhecer a natureza da luz. A luz é uma forma de energia geralmente considerada como sendo propagada a alta velocidade na forma de ondas eletromagnéticas. Todos os tipos de radiações eletromagnéticas são caracterizados pelo seu comprimento de onda (λ) - a distância entre as cristas de onda -, ou através da frequência (ν) - o número de ondas que passam por um ponto num determinado momento.

A radiação com comprimento de onda entre 400 nm e 700 nm que é visível para o olho humano é chamada de luz visível (figura 5). A luz correspondente ao comprimento de onda em 400 nm é vista como azul, em cerca de 500 nm muda para verde, em torno de 550 nm passa para amarela, perto de 600 nm ela transforma-se em laranja e acima de 650 nm fica vermelha. A luz branca é uma mistura de todas essas cores.

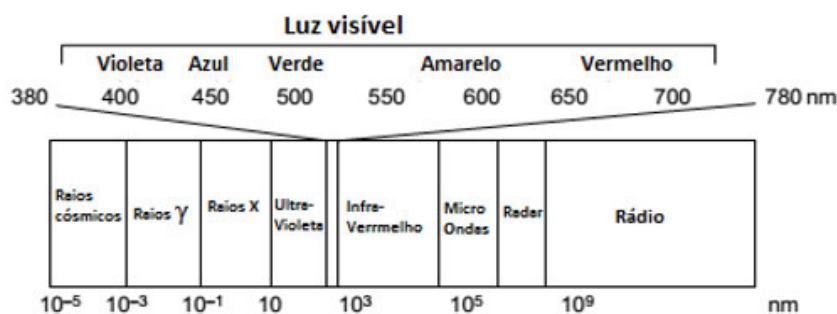


Figura 5 - Representação esquemática do espectro eletromagnético (Retirado de Ingamells, 1993).

Um objeto visualizado na luz branca, que é constituído por todos os comprimentos de onda na região do visível, em proporções aproximadamente iguais, aparece colorido quando há absorção seletiva de alguns comprimentos de onda e a reflexão ou transmissão dos outros. Objetos com elevada reflexão de todos os comprimentos de onda da luz branca aparecerá branco, enquanto uma forte absorção de todos os comprimentos de onda reproduz o preto (Broadbent, 2001; Ingamells, 1993; Xin, 2006).

A espectrofotometria fornece uma descrição numérica da reflexão ou transmissão da luz por um objeto. A reflexão ou a transmissão do espectro apresenta a fração de luz incidente que um objeto reflete ou transmite como uma função do comprimento de onda.

Existem diversos tipos de espectrofotômetros, podem ter fontes de luz contínua ou pulsátil, diferentes ângulos para os raios de incidência e de luz refletida detetada, feixes óticos duplos ou simples, diferentes sistemas para a dispersão da luz nos diferentes comprimentos de onda e diferentes intervalos de comprimento de onda e de medição.

Há três geometrias de instrumentos que são representadas na figura 6:

- Iluminação da amostra num ângulo de 45° da sua superfície e deteção da luz refletida num ângulo reto (geometria 45/0);
- O seu inverso (geometria 0/45);
- Iluminação difusa da amostra a partir de todas as direções, usando uma esfera de integração, e a deteção da luz refletida é perpendicular à amostra (geometria d/0, ou mais frequentemente, de d/8) (Broadbent, 2001; Ingamells, 1993).

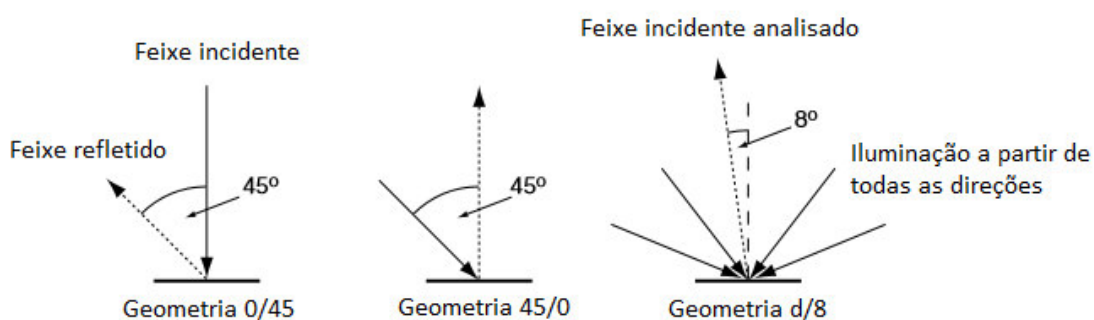


Figura 6 - Exemplos de geometrias de espectrofotômetros (Retirado de Broadbent, 2001).

A espectrofotometria de ultravioleta e visível (UV-Vis) tem sido e continua a ser importante na caracterização de corantes. A espectrofotometria UV-Vis é normalmente realizada em soluções para a determinação quantitativa de componentes que absorvem nas regiões do ultravioleta (UV) ou do

visível (Vis) do espectro eletromagnético. Os solventes devem ser selecionados para que não absorvam na região de interesse. A região habitual de absorvância encontra-se dentro do intervalo de 180-780 nm, e está associada com transições eletrônicas em duplas ligações ou ligação de dois grupos aromáticos. Alguns espectrofotômetros alargam a sua gama de comprimentos de onda para além dos 700 nm e abrangem a radiação do infravermelho, onde alguns corantes absorvem radiação eletromagnética.

Um detetor adaptado mede a percentagem de transmissão, que pode ser convertida para um valor de absorção para a análise quantitativa, e.g. no controlo de qualidade para a determinação quantitativa da força de um corante em particular. Habitualmente é necessária a calibração com soluções de composições e concentrações conhecidas para que a concentração de uma solução de corante de concentração desconhecida possa ser determinada, através da equação 1 (lei de Beer-Lambert):

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

onde,

- ε é o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$);
- c representa a concentração molar da espécie em solução ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);
- l a distância percorrida pela radiação através da solução (m).

Esta técnica não é capaz de separar componentes, assim, se dois componentes presentes absorvem na mesma frequência então ambos vão contribuir para a absorção total da amostra a ser analisada. No entanto, é possível que pelo menos um dos componentes tenha uma banda de absorção única para realizar uma análise quantitativa, pelo menos parcial (Fan, 2005; Xin, 2006).

3.2 Colorimetria

A medição de cor tornou-se uma ferramenta essencial na tinturaria têxtil para combinar amostras coloridas, determinando diferenças de cor e para a formulação de banhos de tingimento. A informação numérica de cor tem-se tornado uma parte indispensável e integrada de toda a sequência de produção têxtil. Compreender os fundamentos da medição de cor, ou colorimetria, é essencial para a otimização da utilização desta tecnologia. O objetivo primário da colorimetria é a descrição numérica de cores por meio de medições físicas e, esta técnica tem assumido um papel importante nas indústrias que produzem materiais coloridos, em particular a tinturaria têxtil.

A colorimetria é então a ciência do estudo da cor de acordo com a percepção humana padrão. O princípio do colorímetro é a separação dos componentes RGB (vermelho, verde e azul) da luz. Utiliza filtros que imitam a resposta dos cones do sistema visual humano e produz um resultado numérico num dos modelos de cor CIE. A maioria dos colorímetros permite uma seleção para obtenção dos valores das cores, geralmente é o CIELAB mas pode ser outro modelo de cor colorimétrico (Broadbent, 2001).

Para um controlo do processo de coloração, as normas ISO recomendam a utilização do sistema de medição de cor denominado espaço de cor CIELAB (figura 7). O Lab e o LCh são sistemas de cor propostos pela *Commision Internationale L'Eclairage* – CIE e são os mais utilizados na indústria têxtil. Permitem calcular a diferença entre os valores obtidos numa amostra padrão em relação a outras amostras. Estas diferenças são importantes para que sejam criados valores limites aceitáveis para o controlo de qualidade.

O espaço Lab utiliza três eixos (figura 7):

- **L* - luminosidade:** 0 indica preto perfeito, 100 indica branco perfeito. Se seguirmos os eixos L*, vamos ver todos os tons de cinza.
- **a* - eixos vermelho-verde:** valores de a* positivos caracterizam cores vermelhas, valores negativos de a* designam cores verdes.
- **b* - eixos amarelo-azul:** valores positivos de b* são para cores amarelas, valores negativos de b* assinalam cores azuis.

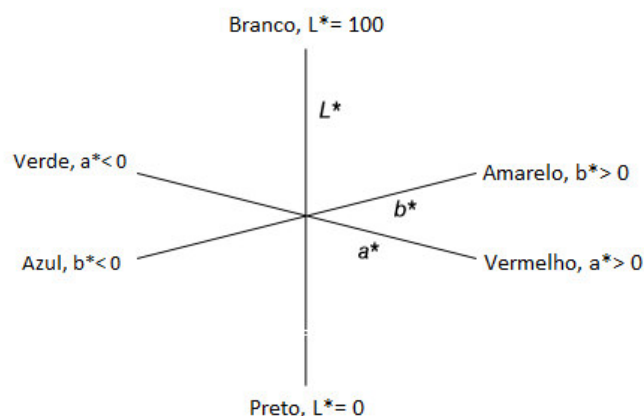


Figura 7 - Representação esquemática do espaço de cor CIELAB (Adaptado de Broadbent, 2001).

Associados a esta escala existem os valores de delta (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) para indicar o quanto uma amostra padrão difere de outra em L^* , a^* e b^* . Estes valores são muitas vezes usados para controle de qualidade ou para ajustamentos.

Também se pode calcular o valor total da diferença de cor ΔE^* através da equação 2. O ΔE^* é um valor único, que tem em conta as diferenças entre o L^* , a^* , b^* da amostra e do padrão. Todavia, o ΔE não indica qual/quais parâmetro(s) (L^* , a^* , b^*) estão fora das tolerâncias.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

O espaço LCh utiliza três coordenadas (figura 8):

- L^* - Luminosidade: é a mesma coordenada do espaço LAB;
- C^* - Saturação: é a distância radial entre a localização da cor e o centro do espaço, e está diretamente ligada com a concentração do corante ou pigmento;
- h^* - Matiz: é a tonalidade, o ângulo define a cor em si (Ingamells, 1993; Xin, 2006).

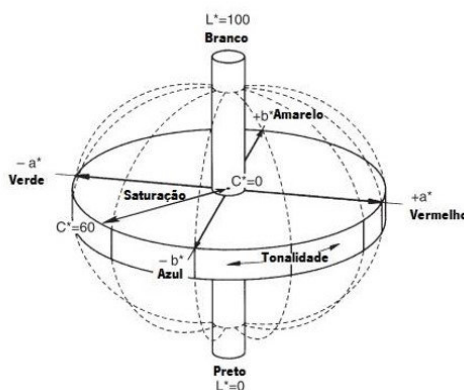


Figura 8 - Representação esquemática do espaço de cor LCh (Adaptado de X-Rite®, 2007).

O CIELab utiliza as coordenadas cartesianas para calcular uma cor no espaço de cor e o CIELCh usa as coordenadas polares (sistema de coordenadas bidimensional). O valor de L^* é representado no eixo central. Os eixos a^* e b^* aparecem no plano horizontal (X-Rite®, 2007).

A força colorística (K/S) mede a concentração de corante num substrato têxtil mostrando que uma determinada amostra é mais forte ou mais fraca que um determinado padrão. A intensidade da cor pode ser avaliada através da refletância da cor na superfície têxtil, utilizando-se a lei de Kubelka-Munk (equação 3):

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

onde, R é a refletância de uma camada de espessura infinita do material iluminado com luz de um comprimento de onda conhecido, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de dispersão. A função K/S é diretamente proporcional à concentração do corante no substrato têxtil (Ingamells, 1993).

3.3 Corneometria

A corneometria é uma tecnologia não invasiva utilizada para medir a hidratação da camada externa da epiderme (estrato córneo).

O Tewameter TM 300 é o dispositivo de medição mais aceito em todo o mundo para a avaliação da perda de água transepidermica (TEWL). Este é um parâmetro indispensável para a avaliação da função de barreira da água da pele e uma medição de base em todos os tipos de aplicações. Mesmo o mais pequeno dano na barreira à água pela pele pode ser determinado numa fase precoce. Várias centenas de estudos científicos internacionais demonstram a sua importância na investigação dermatológica e campos de cosmética.

Uma certa evaporação da água a partir da pele é considerada como parte do metabolismo normal da pele. Assim que a função de barreira da pele é ligeiramente danificada, a perda de água irá aumentar (mesmo com pequenos danos invisíveis para o olho humano). Por isso, esta medida representa a base para toda a pesquisa nas áreas da cosmética e dermatologia. A sonda Tewameter® mede, indiretamente, o gradiente de densidade da evaporação da água a partir da pele pelos dois pares de sensores de temperatura e humidade relativa no interior do cilindro oco. Esta é uma medida de câmara aberta. O método de medição câmara aberta é o único método para avaliar a TEWL continuamente, sem influenciar o seu microambiente.

A sonda Tewameter® TM mede a taxa de evaporação de água da superfície da pele, com base na Lei de Difusão (equação 4) descoberta por Adolf Fick, em 1885:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dp}{dx} \quad (4)$$

onde,

A = superfície (m²)

m = água transportada (g)

t = tempo (h)

D = constante de difusão [6,58x10⁻⁴ g/m(h·Pa)]

p = pressão de vapor da atmosfera (Pa)

x = distância entre a superfície da pele e o ponto de medição (m)

O fluxo de difusão “ dm/dt ” indica a massa por cm² que está a ser transportada durante um certo período de tempo. Este é proporcional à área “A” e à variação da concentração em função da distância “ dp/dx ”. “D” é o coeficiente de difusão do vapor de água no ar. Esta lei é unicamente válida dentro de uma zona de difusão homogênea, semelhante àquela formada por um cilindro oco. O gradiente de densidade resultante é medido indiretamente por dois pares de sensores (temperatura e humidade relativa) e são analisados por um microprocessador que expressa a taxa de evaporação em g/h/m². Os sensores de temperatura e de humidade relativa estão instalados no interior da sonda Tewameter TM. O cabeçote de medição da sonda tem a forma de um cilindro oco (10 mm de diâmetro e 20 mm de altura) com objetivo de minimizar influências da turbulência de ar no interior da sonda. Devido ao uso de um microprocessador e dois pares de sensores, a sonda Tewameter® TM pode receber a informação dos valores de temperatura e humidade de cada valor de perda de água transepidermica durante um ciclo completo de medição (Courage + Khazaka electronic GmbH, 2016).

3.4 Desenho experimental

O planeamento de experiências, *Design of Experiments* – DOE, tem sido usado a nível mundial em muitas indústrias, desde o início dos anos 80, sempre com o objetivo da melhoria continua dos produtos e dos processos existentes. O DOE pode poupar imenso tempo e dinheiro aos seus utilizadores, uma vez que acelera e agiliza a seleção da melhor combinação possível de todos os parâmetros que se tem ao dispor na conceção de um determinado produto ou processo, e ao fazê-lo, fá-lo validando-o. É uma das técnicas descritas nas normas ISSO/QS-9000 e TS 16949.

Este tipo de técnica estatística ajuda a encontrar o número ótimo de experiências a ser realizadas. Define a menor amostra, isto é o menor número de combinações dentro de todas as possibilidades que são necessárias executar, bem como quais é que são essas combinações. Trata-se de uma metodologia que permite prever o comportamento dos fatores envolvidos na experiência, determinando assim quais as opções mais desejáveis, sendo necessários alguns cálculos estatísticos, dado que só se está a testar uma fração de todas as combinações possíveis.

O planeamento de experiências produz melhores efeitos, se usado nas fases iniciais do desenvolvimento de um produto. O DOE oferece também a possibilidade de otimizar processos de fabrico melhorando significativamente a sua performance.

A aplicação do DOE abrange 3 fases distintas: (1) planeamento da experiência, (2) desenho da experiência, e (3) análise dos resultados. Dentro destas, o desenho e a análise de resultados, são tarefas mais ou menos rotineiras, que são idênticas independentemente da dimensão da experiência. Nestas áreas, existe atualmente um vasto leque de opções de *softwares* próprios para proceder à análise dos resultados. A etapa fundamental é o planeamento, sendo que é esta fase que vai ter mais influência nos resultados finais, é aqui que se decide como vai ser avaliada a performance das experiências, como os resultados vão ser medidos, quais os fatores que poderão ter mais impacto nos resultados finais e quais são as opções para cada um desses fatores (CEV, 2008).

A figura 9 representa esquematicamente os principais passos do desenho experimental.

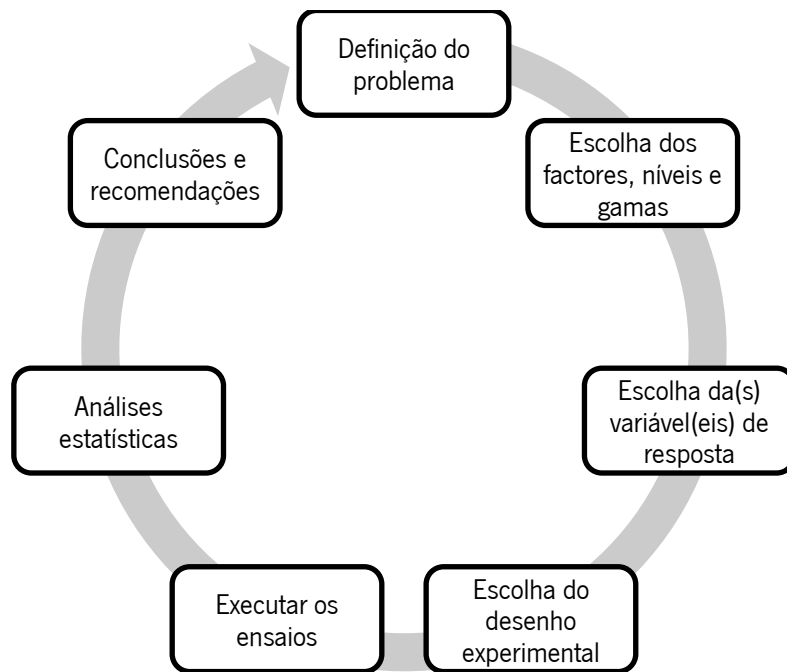


Figura 9 - Esquema representativo dos passos do DOE (Adaptado de Silva, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos, reagentes e solventes utilizados na preparação das diferentes soluções coradas e de todas as soluções necessárias para a caracterização das propriedades funcionais, bem como a instrumentação e procedimentos usados na preparação dos têxteis coloridos e caracterização das propriedades finais dos têxteis funcionais.

4.1 Reagentes, solventes e outros materiais

Todos os solventes e reagentes utilizados ao longo do projeto estão indicados na tabela 4.

Tabela 4 - Listagem de reagentes e solventes utilizados no projeto

Reagentes e solventes	Fornecedor
Etanol (C_2H_6O) 99,5%	Aga
Resorcinol ($C_6H_4(OH)_2$) $\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) $\geq 98,0\%$	Sigma-Aldrich
Ácido 2,5-diamino benzeno sulfônico (DABSA) $\geq 97,0\%$	Sigma-Aldrich
1-Hidroxibenzotriazol hidratado (HBT) 98,0 %	Acros Organics
Lacase Novoprime base 268	Aquitex
L-cisteína	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio hidrogenado (K_2HPO_4)	Panreac Química SA
Fosfato de potássio di-hidrofosfato (KH_2PO_4)	Panreac Química SA
Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)	Sigma-Aldrich
ECE detergente de referência fosfato (B) sem branqueador ótico (SDC detergente de referência Tipo 3)	SDC Enterprises Limited
Detergente de uso doméstico Soflan	-
Tanaterge 42062	Grupo ADI, Tanatex Chemicals
Diadavin UN	Grupo ADI, Tanatex Chemicals
Ácido acético (CH_3COOH) 99,0%	VWR
Hidróxido de sódio (NaOH)	VWR
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	Panreac Química SA
Ácido clorídrico (HCl)	VWR
Glioxal	Sigma-Aldrich
Quitosano	Primex
Indosol E-50	-

Reagentes e solventes	Fornecedor
Alúmen	Sameca
Cloreto de sódio (NaCl)	Panreac Química SA
Dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Sigma-Aldrich
Água da companhia	-
Água ultrapura	Merck Millipore
Água destilada	-
Mono-cloridrato de L-histina mono-hidratado (C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ·HCl·H ₂ O)	Flucka
Mono-hidrogenofosfato disódico di-hidratado (Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O)	VWR (Merck)
Di-hidrogenofosfato de sódio di-hidratado (NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O)	VWR (Merck)
Sulfato de laurilo e sódio (SLS)	Sigma-Aldrich

Na figura 10 apresenta-se um esquema representativo dos diferentes substratos têxteis utilizados e a sua composição. O acabamento de todas as malhas é meio-branco.

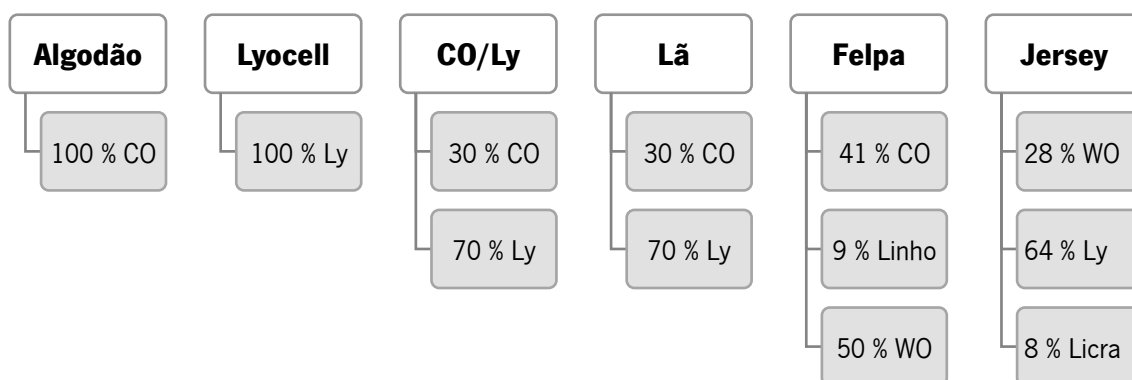


Figura 10 - Composição dos diferentes substratos têxteis utilizados na execução do projeto.

Os extratos vegetais avaliados no decorrer do projeto apresentam-se na figura 11.



Figura 11 - Extratos vegetais avaliados no decorrer do projeto.

4.2 Instrumentação

Os ensaios de coloração à escala micro laboratorial foram realizados num banho termostático da marca Scansi. A pesagem dos materiais foi feita numa balança analítica Metter Toledo, modelo XS205 dual Range. Sempre que foi necessário aquecer ou agitar alguma solução, utilizou-se a placa de aquecimento e agitação de referência Scansi – IKA C-MA6 HS7. Com um jarro elétrico da marca Orima, modelo ORWK 215 ferveu-se a água tendo em conta o procedimento para a preparação de infusões. Para a trituração de alguns extratos vegetais utilizou-se um triturador de referência Selecline MC 343. Nas instalações do CITEVE, realizou-se as colorações à escala laboratorial num equipamento de referência Mathis Labomat BFA CH-8156, da W Mathis AG, a funcionalização dos provetes de algodão com quitosano num equipamento de referência Foulard Mathis HVF 27291, as análises colorimétricas dos substratos têxteis (antes e após os testes de

solidez à luz e lavagem) num colorímetro, espectrofotômetro SF450-311 (Datacolor International) e, ainda, utilizou-se uma secadeira cuja referência é DHE 5199, da Werner Mathis AG, sempre que foi necessário secar um provete num curto período de tempo. O tratamento com plasma foi realizado com um equipamento da Sigma Technologies Inc. As análises espectrofotométricas de absorção ultravioleta foram realizadas num espectrofotômetro de referência UV-Vis lambda 35, da Perkin Elmer. Os testes de solidez de cor à lavagem foram realizados no equipamento de referência Mathis Labomat BFA CH-8156, da W Mathis AG, com ciclos de lavagem de 45 minutos a 40 °C e 0,1 g/L de detergente Diadavin UN. Nos testes de corneometria, os níveis de perda de água transepidérmica foram medidos com uma sonda de referência Tewameter TM 300 C e as amostras que se colocaram em contacto com a pele foram acopladas em câmaras de oclusão de referência Finn Chambers on Scanpor, Extra Large (Smart Practice).

4.3 Preparação dos têxteis funcionais (Cor e Antioxidante)

Primeiramente, realizou-se vários testes preliminares com diferentes extratos vegetais de modo a seleccionar os extratos com maior potencial de cor e atividade antioxidante.

A concentração das soluções de extratos vegetais variou entre 2 e 33 g/L. Tendo em conta que a matéria-prima vegetal disponível foi diversificada no que respeita à sua composição, as soluções foram preparadas a partir da planta inteira (em pó ou seca), apenas das folhas (secas, frescas ou em pó), flores, pétalas e/ou cascas.

Na figura 12 apresenta-se de forma sucinta um esquema representativo do procedimento usado nos testes preliminares.

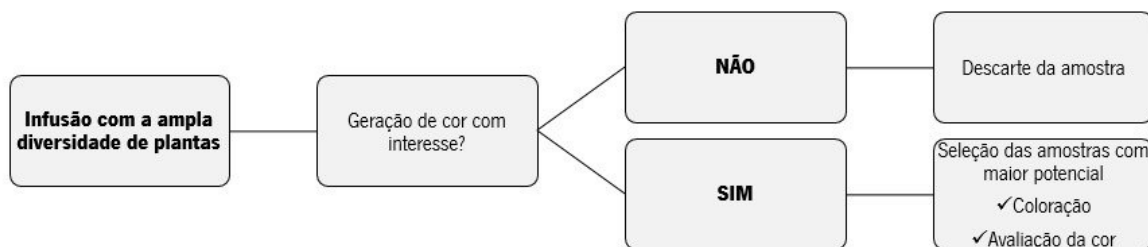


Figura 12 - Representação esquemática do procedimento de seleção das plantas com maior potencial corante.

Após a seleção dos extratos vegetais com maior potencial corante, procedeu-se à otimização dos processos de coloração/funcionalização. De forma a otimizar o processo de coloração natural, realizou-se diversos pré-tratamentos para modificação da superfície têxtil e variou-se alguns dos parâmetros de coloração mais importantes como o pH do meio, tempo, concentração de extrato vegetal, o tipo de substrato têxtil a colorir, adição de compostos mordentes e de um agente ligante.

4.3.1 Pré-tratamentos

Os pré-tratamentos foram essencialmente realizados em algodão, por se tratar do substrato têxtil com maior destaque na indústria têxtil e por ser um substrato que contém uma grande percentagem de impurezas. Todos os tratamentos prévios dos substratos a serem coloridos foram realizados com o intuito de melhorar a afinidade dos substratos têxteis com as soluções de extratos vegetais, de forma a aumentar o esgotamento do banho no processo de coloração natural.

Os pré-tratamentos realizados foram os seguintes: plasma, cationização, caustificação, funcionalização com quitosano e funcionalização com alumínio. A razão de banho utilizada foi de 1:20, à exceção do tratamento por plasma e funcionalização com quitosano.

O pré-tratamento com plasma foi realizado com 3 gases reativos diferentes, corona (ar atmosférico), oxigénio e azoto e usando como gás de arraste o argon. Durante o processo utilizou-se uma potência de 6,5 kW e uma velocidade de 4,0 m/min.

Na cationização preparou-se uma solução de 3 % de indosol para um volume de 500 mL, utilizando o equipamento Mathis Labomat, colocou-se num copo de aço inoxidável ($V = 600$ mL) a solução previamente preparada juntamente com o provete de algodão a ser tratado e o processo decorreu por esgotamento, a uma temperatura de 40 °C durante 30 minutos, a 20 rpm e com um gradiente de aquecimento de 3,5 °C/min. Após o esgotamento, enxaguou-se a malha tratada com água fria. Na caustificação, preparou-se uma solução de 50 g/L de hidróxido de sódio e à semelhança da cationização, colocou-se a solução num copo inoxidável juntamente com o provete de algodão a ser tratado. O processo ocorreu igualmente por esgotamento, no equipamento Mathis Labomat, a 80 °C durante 25 minutos e a 20 rpm. Posteriormente, a malha tratada foi enxaguada com água fria.

Na figura 13 apresenta-se o equipamento Mathis Labomat utilizado para a realização dos pré-tratamentos à malha de algodão.



Figura 13 - Equipamento Mathis Labomat de 12 copos.

Na funcionalização do algodão com quitosano, o processo decorreu por impregnação por foulardagem. Em primeiro lugar, preparou-se uma solução de 1 % de quitosano em 2 % de ácido acético para um volume de 300 mL. Para a preparação desta solução, adicionou-se lentamente o quitosano alternando com adição igualmente lenta do ácido acético, com o auxílio de uma placa de agitação, para evitar a formação de grumos. Depois da dissolução completa do quitosano, colocou-se o provete de algodão submerso na solução durante 5 minutos. De modo a facilitar a ligação do quitosano à superfície do substrato têxtil, o provete de algodão foi colocado no Foulard a uma pressão de 2 bar e uma velocidade de 2 m/min. Por fim, a amostra foi submetida à secagem durante 3 minutos a 100 °C e a termofixação durante 4 minutos a 140 °C na secadeira Werner Mathis AG.

Na figura 14 apresenta-se os equipamentos foulard e secadeira utilizados.



Figura 14 - Equipamento Foulard Mathis à esquerda e Secadeira Werner Mathis AG à direita.

À semelhança da cationização e da caustificação, a funcionalização com alúmen ocorreu por esgotamento, adicionou-se uma solução de 10 g/L de alúmen (previamente preparada) ao provete de algodão e de seguida, colocou-se na Mathis durante 30 minutos a 60 °C e a 20 rpm.

4.3.2 Otimização dos processos de coloração/funcionalização

Depois de selecionados os extratos vegetais com maior potencial, procedeu-se à variação de diversos parâmetros com o objetivo de otimizar o processo de coloração, à escala micro-laboratorial.

Na escala micro-laboratorial, o processo de coloração foi sempre realizado por esgotamento do banho (duma razão de 1:20) com pequenos provetes de substrato (cerca de 0,5 a 2 gramas), num banho termostático durante 2 horas a 40 °C e com uma agitação de 100 rpm.

i. Alteração do pH do meio de extração

O primeiro parâmetro a ser testado foi o pH do meio de extração. Para alterar o pH do meio, preparou-se 3 soluções distintas: uma solução ácida de 0,1 mol/L de CH_3COOH (pH=2,5), duas alcalinas de 0,1 mol/L de NaOH (pH=13) e de 0,1 mol/L de Na_2CO_3 (pH=11,5).

Para cada extrato vegetal, preparou-se por infusão uma solução-mãe de 50 g/L num volume de 100 mL. Após filtração da solução-mãe (ver figura A1 do anexo I), colocou-se 20 mL da solução-mãe em 4 frascos de plástico diferentes e devidamente identificados. Um frasco ficou apenas com a solução-mãe e nos 3 restantes adicionou-se, respetivamente, 1 mL de cada solução de pH diferente até se observar diferença de cor ou até um volume máximo de 10 mL.

Após a alteração de pH, preparou-se o banho de coloração por esgotamento de amostras de 1 g de lã¹ com as soluções coradas obtidas. Assim, verteu-se 20 mL de cada solução corada, em 4 frascos de plásticos identificados e, agitou-se para que o substrato ficasse bem submerso. Num banho termostático a 40 °C e com agitação de 100 rpm, colocou-se os frascos com os provetes durante 2 horas.

A figura 15 ilustra a preparação das soluções coradas com diferentes valores de pH.

¹ Utilizou-se lã por ser o substrato têxtil com maior afinidade para corantes naturais.

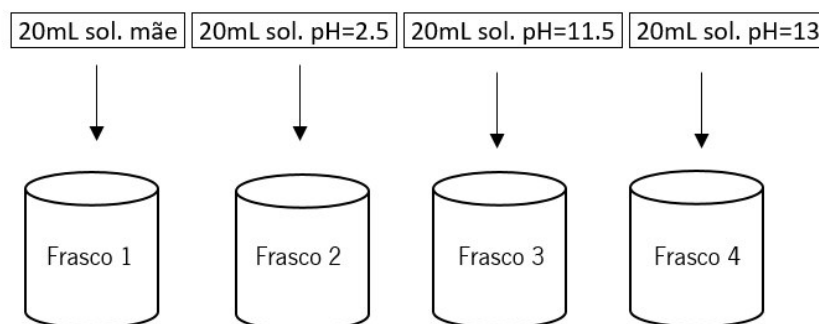


Figura 15 - Representação esquemática da preparação de soluções coradas com diferentes valores de pH.

Após coloração, realizou-se as lavagens de processo cuja finalidade foi a remoção do excesso de corante que não se fixou no substrato têxtil e que apenas se encontrava adsorvido à sua superfície. Para a execução desta etapa, adicionou-se água da companhia aos provetes coloridos numa razão de 1:20 e colocou-se os frascos com os mesmos no banho termostático. Foram realizados dois ciclos de lavagem com duração de 10 minutos cada, um à temperatura de 25 °C e outro a 40 °C. Depois de secas, as amostras foram expostas à luz solar durante 48 horas. De modo a ser possível avaliar visualmente a perda de cor, colocou-se apenas metade do substrato colorido em contacto com a luz ficando a outra metade protegida da luz.

ii. Variação da concentração de extrato vegetal

Com os extratos de açafrão, beterraba, urtiga e casca de cebola realizaram-se novos testes com a concentração de solução de extrato a variar entre 25 e 50 g/L (dependendo da intensidade de cor da solução corada gerada, ou seja, 25 g/L para aqueles em que a cor obtida é mais intensa e 50 g/L para os que geraram cores mais fracas), em meio neutro e utilizando como substrato têxtil o algodão com e sem tratamento prévio (tabela A1 do anexo I).

Todas as soluções foram preparadas por infusão de modo a que se respeitasse a concentração pré-estabelecida para cada uma. Após 15 minutos de infusão, as soluções coradas foram filtradas e adicionadas aos respetivos provetes têxteis a colorir em frascos de plásticos, procedendo-se ao processo coloração. Terminada a coloração, os substratos têxteis foram lavados de acordo com a etapa de lavagem de processo descrita acima e foram expostos à luz solar apenas os provetes em que se verificou a permanência de cor após as lavagens.

iii. Adição de compostos mordentes

Com o objetivo de se melhorar a solidez de alguns substratos coloridos (como o açafrão e a beterraba) às principais condicionantes do ciclo de vida, adicionou-se alguns compostos mordentes naturais (mimosa e castanheiro que contêm taninos), minerais (alúmen e cloreto de sódio) e químicos (dicromato de potássio) à solução corada.

iv. Adição de enzima oxidoredutases

Relativamente ao gengibre, e tendo em conta a sua composição rica em grupos fenólicos, experimentou-se combinar este extrato com a enzima oxidoredutase lacase (75 ± 11 U/mL, em que U é unidade enzimática) para potenciar a geração de cor. Para tal, utilizou-se como precursores o ABTS, o HBT e o DABSA. O ensaio padrão foi realizado tendo como fonte fenólica o resorcinol, sendo este posteriormente substituído pelo extrato de gengibre.

Em primeiro lugar, procedeu-se aos ensaios controlo, onde se preparou 3 banhos de coloração, diferenciando entre si o precursor utilizado. Cada banho era constituído por 15 mL de água ultrapura, 7,5 mL de CH_3COOH , 7,5 mL do respetivo precursor (ABTS/DABSA/HBT), 1,875 mL de resorcinol e 0,075 g de enzima lacase. De seguida, preparou-se por infusão uma solução-mãe de 50 g/L de gengibre e substituiu-se o resorcinol por solução de gengibre, sendo esta agora a fonte de compostos fenólicos. Para cada ensaio colocou-se 7 mL de água ultrapura, 3,5 mL de CH_3COOH , 3,5 mL de solução de gengibre, 3,5 mL de ABTS/HBT/DABSA e 0,035 g de enzima lacase. Por último, substituiu-se cada precursor por solução de gengibre, sendo que para um volume de 15 mL adicionou-se 7 mL de água ultrapura, 3,5 mL de CH_3COOH , 0,879 mL de resorcinol, 3,5 mL de solução de gengibre e 0,035 g de enzima lacase. Todas as soluções preparadas foram adicionadas a provetes de 0,75 g de algodão numa razão de 1:20 seguindo-se o processo de coloração.

v. Adição de um composto ligante

Outro teste realizado consistiu em avaliar se a adição de um agente ligante à solução corada melhorava a coloração e/ou as propriedades antioxidantes. Assim, com os extratos vegetais selecionados preparou-se uma solução-mãe de cada um com as concentrações pré-definidas (25 e 50 g/L de gengibre, 50 g/L de castanheiro e 50 g/L de mimosa) e num frasco colocou-se 10 mL da solução corada juntamente com um provete de 0,5 g de algodão, servindo este como controlo, e noutro, procedeu-se da mesma forma, mas adicionou-se 1 % do agente ligante, glioxal.

O processo de coloração usado foi por esgotamento, realizou-se num banho termostático a 40 °C durante 1 hora. Posto isto, comparou-se o substrato controlo e o substrato no qual foi adicionado glioxal. O aspeto, a textura e a cor foram avaliados pelo tato e visualmente. Em termos de atividade antioxidante, a avaliação foi realizada no espectrofotómetro UV-Vis de acordo com o procedimento detalhado no ponto 4.4 (avaliação das propriedades finais dos têxteis funcionais).

Tendo em conta os melhores resultados das variações anteriormente referidas, escolheu-se os extratos com maior potencial e testou-se se a coloração natural poderia ser melhorada utilizando diferentes substratos têxteis. Os substratos têxteis utilizados foram o algodão (com e sem tratamento prévio), a lã, o jersey, a felpa, o lyocell e o CO/Ly. O processo de coloração foi igual ao já mencionado à escala micro-laboratorial.

Com os resultados mais promissores dos ensaios à escala micro-laboratorial, realizou-se o *scale-up* para a escala laboratorial.

Os ensaios à escala laboratorial consistiram na coloração por esgotamento no equipamento Mathis Labomat de 24 copos (figura A2 do anexo I). O processo foi semelhante à coloração à escala micro-laboratorial, nomeadamente no que diz respeito à temperatura, ao tempo e à razão de banho 1:20. A principal diferença residiu no equipamento utilizado para a coloração e no tamanho dos provetes têxteis a funcionalizar, os substratos têxteis foram colocados em contacto com as soluções coradas em copos de aço inoxidável em vez dos frascos de plástico.

Na figura 16 ilustra-se a etapa de mistura das soluções coradas com o provete a funcionalizar nos copos do equipamento Mathis Labomat.



Figura 16 - Ilustração da preparação dos copos da Mathis Labomat com a solução corada e provetes têxteis a colorir.

Após o processo de coloração, as duas lavagens com água para remoção do excesso de corante que não se fixou aos provetes têxteis, foram realizadas na Mathis Labomat, durante 10 minutos

cada, sendo a primeira conduzida a 30 °C (valor mínimo admissível para funcionamento do equipamento) e a segunda lavagem realizada a 40 °C.

Depois de secas, todas as amostras foram expostas à luz solar durante 48 horas e lavadas com o detergente Diadavin UN, na Mathis Labomat durante 45 minutos a 40 °C. Outrora, a seleção do detergente foi realizada com uma amostra de algodão colorida com castanheiro e dos 4 detergentes disponíveis para lavagem (Soflan, Diadavin UN, Tanaterge e ECE detergente padrão), o Diadavin mostrou ser o menos agressivo para o têxtil colorido.

4.3.3 Desenho experimental

Os ensaios do desenho experimental foram realizados com o apoio do *software Design-Expert®*. Escolheu-se 2 fatores, ou seja realizaram-se $2^2 = 4$ ensaios + 3 pontos centrais, completando um total de 7 ensaios. Como a adição de um agente ligante não se mostrou vantajosa no processo de biocoloração, os fatores a variar foram a concentração (de 10 a 50 g/L) e o tempo de coloração (de 1 a 3 horas), sendo as variáveis de resposta a força colorística (K/S) e a percentagem de atividade antioxidante. Depois de colocados os fatores e os respetivos intervalos de valores a variar no *software*, este gerou um conjunto de ensaios a realizar de forma aleatória de modo a otimizar o processo de coloração/funcionalização. Com as combinações fornecidas, preparou-se os banhos de coloração e efetuou-se o processo de coloração por esgotamento, tendo em conta os parâmetros resultantes.

Após coloração, avaliou-se as variáveis de resposta por colorimetria no caso da cor e por espectrofotometria no caso da atividade antioxidante. Posteriormente, inseriu-se os resultados destas avaliações no *software* e de seguida, este requisitou um ensaio de confirmação. O ensaio de confirmação realizou-se da mesma forma que a coloração para os ensaios anteriores, com os valores de concentração e tempo que o *software* assumiu que seria a conjugação ótima, ou seja, a que permite maximizar a cor e a atividade antioxidante.

4.4 Avaliação das propriedades finais dos têxteis funcionais

Depois de realizada a otimização do processo de coloração/funcionalização e a repetição dos resultados ótimos à escala laboratorial, efetuou-se a avaliação das propriedades funcionais dos têxteis no que diz respeito à cor e atividade antioxidante.

Para a avaliação de cor utilizou-se duas técnicas de caracterização, a colorimetria e a espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível.

A primeira técnica utilizada foi a espectrofotometria para avaliar a quantidade de corante que se fixou aos substratos têxteis. Da solução-mãe corada com cada extrato vegetal, retirou-se uma alíquota de aproximadamente 4 mL para posteriormente medir a absorvância no espectrofotômetro UV-Vis. Após o processo de coloração, retirou-se novamente uma alíquota ($V \approx 4$ mL) dos diferentes banhos de coloração.

De seguida, realizou-se a medição da absorvância de todas as alíquotas recolhidas. Dependendo da intensidade de cor de cada solução corada (mais escura ou mais clara) foi necessário fazer várias diluições até ser possível ler a absorvância num intervalo de valores nunca superior a 1. Para cada extrato, o fator de diluição utilizado na solução-mãe foi igual para todas as soluções após coloração. As leituras foram realizadas no intervalo de comprimento de onda dos 200 aos 800 nm.

A segunda técnica utilizada foi a colorimetria, onde se mediu as coordenadas de cor a^* e b^* , a luminosidade (L^*) e a percentagem de refletância mínima (%R) para cada substrato colorido com os diferentes extratos vegetais. As medições foram efetuadas no têxtil após coloração (controlo), após exposição solar de 48 horas, e após 1 e 5 lavagens com o detergente Diadavin UN.

A figura 17 mostra o equipamento utilizado para medir as coordenadas de cor.



Figura 17 - Equipamento colorímetro, nas instalações do CITEVE.

A metodologia de avaliação das propriedades antioxidantes foi adaptada do método utilizado por Zemljič e seus colaboradores (2013). Este método consiste na análise espectrofotométrica da atividade oxidante do radical catiónico (ABTS^{•+}). O radical ABTS^{•+} foi produzido pela reação em solução aquosa (usou-se água ultrapura) entre 7 mmol/L de ABTS em 2,45 mmol/L de persulfato de potássio e armazenado no escuro à temperatura ambiente durante 16 horas. Antes de utilizar a solução de ABTS^{•+}, esta foi diluída com tampão fosfato (0,1 mol/L e pH=7,4) de modo atingir uma absorvância próxima de 0,700 a 734 nm. Com a solução de ABTS^{•+} diluída em tampão fosfato, adicionou-se 3 mL de solução a 30 mg de têxtil funcional. Após 30 minutos de contacto, mediu-se a absorvância a 734 nm.

Nesta etapa caracterizou-se as propriedades antioxidantes do têxtil funcional após coloração, mas também avaliou-se a solidez da atividade antioxidante do têxtil à luz e lavagem.

A validação do método foi realizada previamente, utilizando cisteína como composto antioxidante padrão. Utilizou-se cisteína por ser um dos compostos presentes em plantas com elevado poder antioxidante. O procedimento deste ensaio prévio de validação encontra-se no anexo II.

Finalizada a avaliação das propriedades dos têxteis funcionais, realizou-se os testes de corneometria, onde se avaliou o potencial irritante cutâneo através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após contacto com o provete funcionalizado. Os ensaios de corneometria foram realizados de acordo com um procedimento interno “Avaliação do potencial irritante cutâneo” adaptado de várias metodologias descritas na literatura (Fullerton *et al.*, 1996; Pinnagoda *et al.*, 1990; Tupker *et al.*, 1997). Os ensaios foram realizados em condições ambientais tão estáveis e controladas quanto possível, $T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $\%H = (65 \pm 4) \%$. O equipamento usado foi a sonda Tewameter TM 300 C para determinação de TEWL. Procedeu-se à marcação de quatro (2+2) locais de teste na zona interior do antebraço de cada voluntário (figura 18). A descrição de marcas em cada voluntário apresenta-se no ponto V.1 do anexo V.



Figura 18 - Ilustração da marcação de locais de teste na zona interior do antebraço.

De seguida, foram medidos os valores basais de perda de água transepidérmica de cada um dos voluntários. Previamente, as amostras foram pré-acondicionadas em câmaras de oclusão (Finn Chambers on Scanpor, Extra Large) em ambiente estável e controlado dentro do exequível.

A figura 19 exemplifica a medição dos valores basais de perda de água transepidérmica (A) e o tipo de câmaras de oclusão utilizadas nestes testes (B).

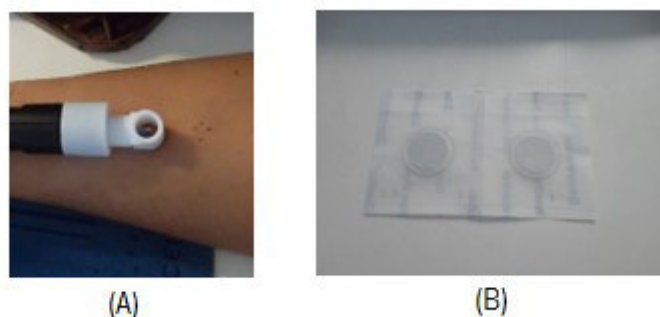


Figura 19 - Exemplificação da medição dos valores basais de perda de água transepidérmica (A); Tipo de câmaras de oclusão utilizadas nos testes (B).

Posteriormente, colocou-se as 4 câmaras de oclusão fixadas com adesivo à pele. Após o tempo de contacto com a pele pré-estabelecido ($t=4$ horas), as câmaras de oclusão foram retiradas. Após 2 horas, da remoção das câmaras, foram medidos os valores de perda de água transepidérmica nos locais marcados para cada um dos voluntários. Foram ainda calculadas as variações médias da diferença entre valores finais e valores basais para cada parâmetro, bem como a sua significância estatística.

Os critérios para a realização destes testes e informação mais detalhada encontram-se no anexo V.

A sonda para determinação de TEWL encontra-se representada na figura 20.

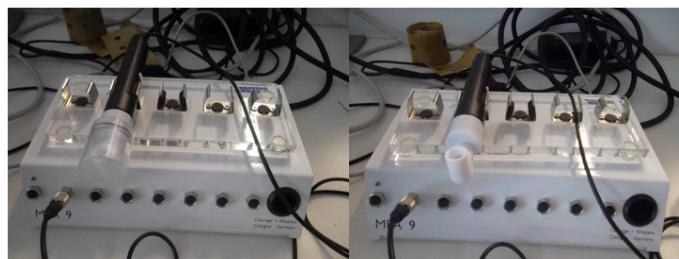


Figura 20 - Sonda Tewameter TM 300 C.

Depois de avaliado o potencial irritante cutâneo dos têxteis funcionalizados em contato com a pele, procedeu-se à avaliação da libertação gradual de princípios ativos (antioxidantes) para o suor. Preparou-se, previamente, uma solução de suor ácido e outra de suor alcalino usadas nas normas têxteis e que se descrevem a seguir.

Solução de suor alcalina

Para um volume total de 1 L com água destilada, adicionou-se 0,5 g de $C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, 5 g de NaCl e 2,5 g de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Misturou-se todos os reagentes até se dissolverem por completo e de seguida verificou-se o pH com tiras de medição de pH Merck® (pH=8).

Solução de suor ácida

Para um volume total de 1 L com água destilada, adicionou-se 0,5 g de $C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, 2,2 g de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ e 5 g de NaCl. Depois de todos os reagentes se dissolverem, mediu-se o pH com tiras de medição de pH Merck® (pH=5,5).

Em diferentes matrizes devidamente identificados, colocou-se provetes de algodão não funcionalizado (controlo) e algodão funcionalizado, verteu-se as soluções de suor de modo a que os provetes de substrato funcional e não funcional ficassem bem submersos. Cada substrato ficou em contacto com uma solução de suor ácida e outra alcalina.

De cada matraz foram retiradas amostras de 30 mg de cada substrato têxtil em estudo após 20 horas e 7 dias de contacto com as soluções de suor.

O processo de avaliação da libertação de propriedade antioxidante para o suor foi análogo ao realizado para a determinação da solidez dos têxteis desenvolvidos às principais condicionantes do ciclo de vida.

A figura 21 ilustra as amostras têxteis em contacto com as soluções de suor ácido e alcalino.

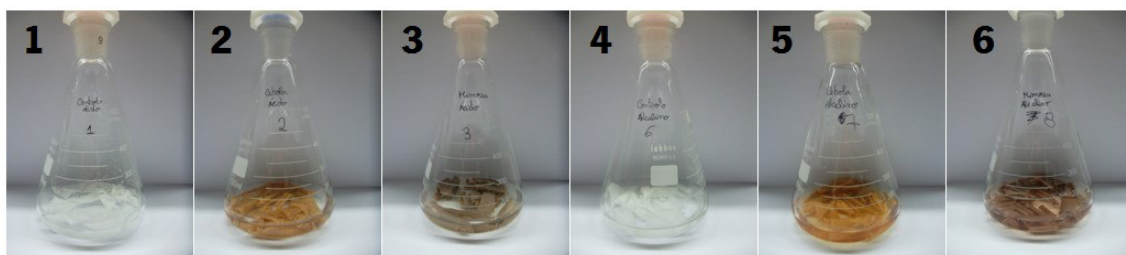


Figura 21 - Ilustração de amostras têxteis em contacto com as soluções de suor ácido (1 a 3) e alcalino (4 a 6). 1 e 4 – CO não funcionalizado; 2 e 5 – CO funcionalizado com cascas de cebola; 3 e 6 – CO funcionalizado com mimosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das plantas e corantes gerados

As plantas utilizadas neste projeto (figura 11) foram várias, sendo que algumas foram testadas em diversas formas (em pó, planta inteira, folhas secas, entre outras). Dos testes preliminares, os extratos que mostraram potencial de geração de cor foram o malmequer-bravo, a mimosa, o castanheiro, a beterraba, a casca de cebola, a menta, a urtiga, a hera, o açafraão, a perpétua roxa, o colorau, a carqueja, a pastel e a viboreira.

Tal como era esperado, verificou-se que com o aumento da concentração de extrato vegetal a quantidade de cor extraída aumentou, tendo-se obtido tons mais intensos. Verificou-se ainda, de um modo geral, que a alteração de pH neutro para pH alcalino foi mais favorável com adição de carbonato de sódio (pH=11,5) do que com hidróxido de sódio (pH=13).

Na extração de cor do **malmequer-bravo** foram utilizadas as pétalas da flor amarela e o corante obtido por meio neutro foi amarelo. A extração por meio alcalino não favoreceu a extração de cor amarela. A alteração de pH neutro para ácido foi mais favorável do que a extração em meio alcalino e os resultados de coloração apresentaram maior intensidade de cor e solidez. No entanto, comparando os resultados da coloração de diferentes substratos têxteis em meio neutro e ácido, não se justifica em termos de custo do processo, a adição de mais um reagente ao processo de coloração. Verificou-se que os tons obtidos nas malhas variaram entre amarelo pálido e amarelo, sendo que a lã foi a fibra natural com mais afinidade para este corante.

Na figura 22 estão representados alguns exemplos de coloração com malmequer-bravo a diferente pH.

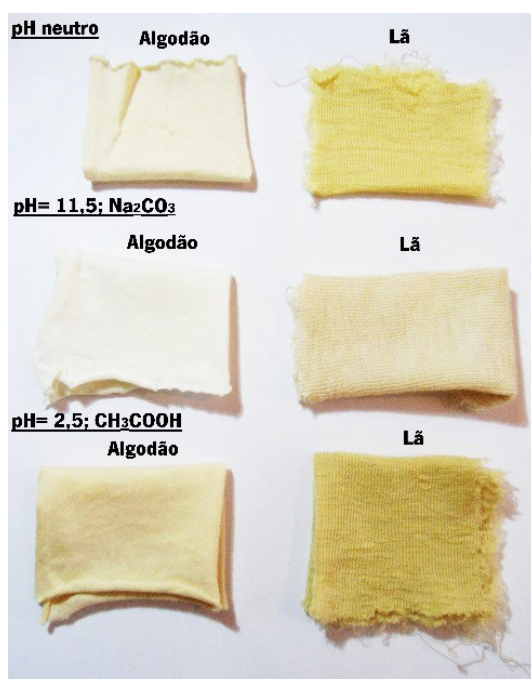


Figura 22 - Substratos de algodão e lã coloridos com malmequer-bravo a diferente pH.

A planta **mimosa** foi utilizada inteira mas reduzida a pó, apresentando uma excelente dissolução e extração de cor por infusão. A cor obtida por meio neutro foi castanho escuro. Com a adição de ácido acético, a cor ficou mais clara e a adição de um reagente alcalino (NaOH e Na_2CO_3) escureceu ainda mais a cor castanha obtida por meio neutro. Os melhores resultados de coloração foram obtidos com extração de cor em meio neutro e alcalino usando Na_2CO_3 para alteração de pH. Os tons obtidos por coloração variaram entre o bege acastanhado e o castanho (figura 23).

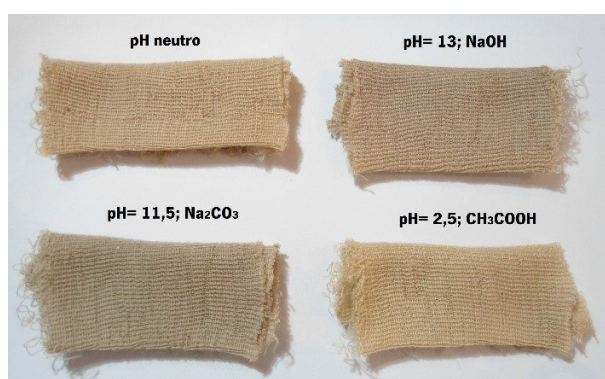


Figura 23 - Substratos de lã coloridos com mimosa a diferente pH.

À semelhança da mimosa, o **castanheiro** também foi utilizado como planta inteira reduzida a pó e dissolveu-se completamente por infusão. A cor obtida por meio neutro é castanha escura, mantendo-se inalterada com a alteração para pH ácido. Na extração com pH alcalino a cor escureceu ligeiramente. Os tons obtidos em têxteis variaram entre o bege escuro e o castanho, tendo-se obtido tons dourados no substrato de lã a pH ácido (figura 24).

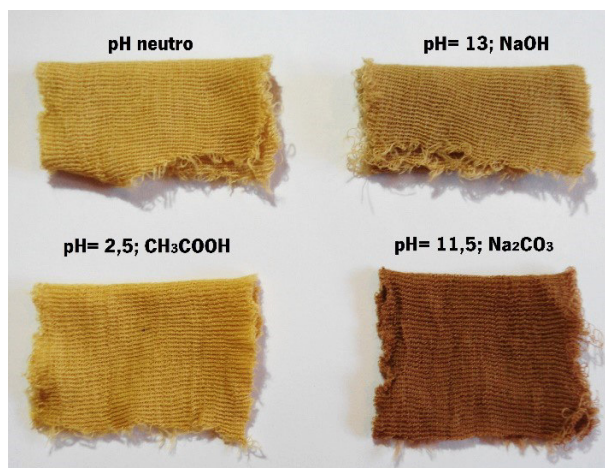


Figura 24 - Substratos de lã coloridos com castanheiro a diferente pH.

Em relação às cascas de cebola, estas apresentaram uma boa extração de cor em meio aquoso com pH neutro. O corante gerado foi laranja acastanhado e após tingimento com substrato de algodão com e sem pré-tratamento, as cores variaram do salmão claro ao castanho. Na figura 25, verificasse que o pré-tratamento que apresentou um resultado mais negativo foi a cationização, pois apesar do algodão cationizado ter apresentado uma cor laranja, esta não foi uniforme ficando a malha manchada.



Figura 25 - Substratos de algodão com diferentes pré-tratamentos coloridos com casca de cebola em meio neutro.

A **carqueja** em pó, as folhas de **hera** trituradas, o **colorau** em pó, as flores secas de **perpétua roxa**, as flores de **viboreira** trituradas e as pétalas da flor de **pastel** geraram uma cor laranja acastanhado, verde acastanhado, laranja acastanhado, rosa claro, castanho claro e amarelo, respetivamente. Apesar de se ter extraído cor destes extratos, nenhum dos corantes naturais demonstrou afinidade com substratos têxteis quer por extração em meio neutro quer em meio ácido ou alcalino.

Na figura 26 apresenta-se um exemplo de lã colorida com cada extrato vegetal mencionado em meio neutro.

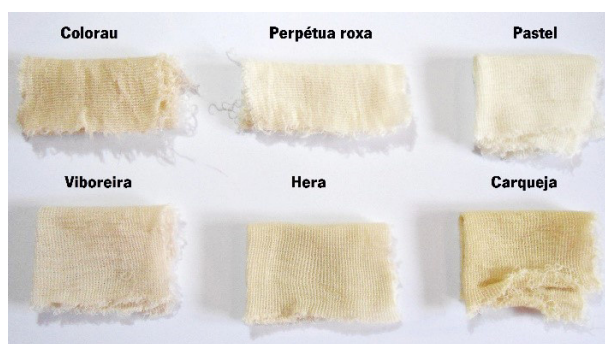


Figura 26 - Substratos de lã coloridos com colorau, perpétua roxa, pastel, viboreira, hera e carqueja em meio neutro.

A **urtiga** foi utilizada na forma de planta inteira seca e em pó numa fase inicial, sendo posteriormente utilizada apenas a planta inteira seca. As cores geradas em ambos os casos apresentavam uma tonalidade verde escuro/acastanhado. Após coloração com alteração de pH a diferentes substratos têxteis (lã, algodão sem e com pré-tratamento (cationização, funcionalização com quitosano e alúmen)) verificou-se que o resultado mais promissor foi a coloração em meio neutro com algodão cationizado, obtendo-se uma malha colorida em tons de verde musgo (figura 27).

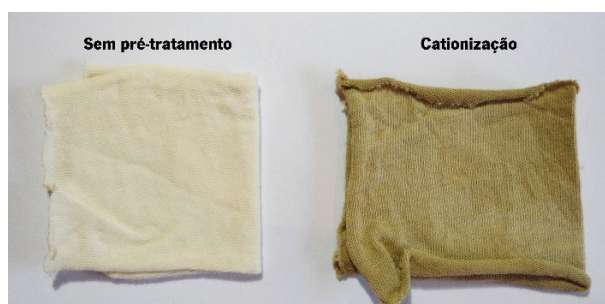


Figura 27 - Algodão sem pré-tratamento e cationizado colorido com urtiga em meio neutro.

A **menta** foi utilizada em 3 formas distintas: planta inteira seca, planta inteira em pó e folhas em pó. As cores geradas foram amarelo para a planta seca, castanho para a planta em pó e para as folhas em pó obteve-se um castanho mais escuro. A extração em meio alcalino promoveu cores mais escuras em tons de castanho nos 3 casos. Nos testes de *scale-up* à escala laboratorial, utilizou-se a planta inteira seca. A menta é um exemplo de um extrato vegetal que quando auxiliado por diferentes compostos mordentes, gera diferentes cores. Na figura 28 verifica-se que dependendo também do substrato, a cor obtida pode variar significativamente, um bom exemplo é a lã e o algodão que nas mesmas condições de coloração (pré-tratados com alúmen e com adição de 5 g/L de Na_2CO_3 ao banho de coloração) apresentaram uma cor laranja e bege, respetivamente.

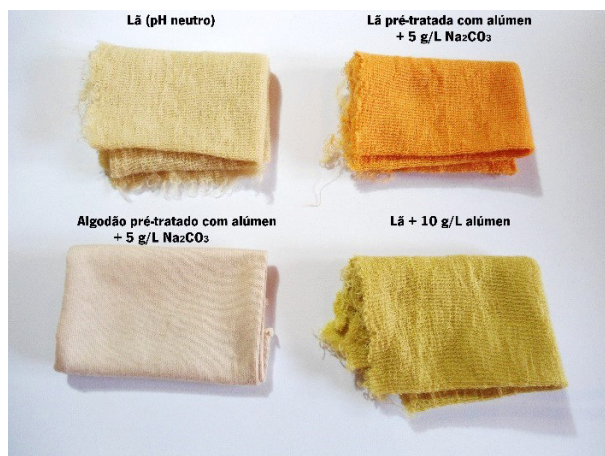


Figura 28 - Substratos de algodão e lã coloridos com menta em diferentes condições de coloração.

O **açafrão** foi utilizado em pó, a extração por infusão foi excelente e originou um corante amarelo de cor intensa. Verificou-se que a extração por meio alcalino não foi favorável ao contrário da extração em meio neutro e ácido. Apesar de se tratar de um corante que gera uma cor amarela intensa e brilhante nos substratos coloridos, o mesmo apresentou uma fraca solidez à exposição solar. A perda de cor amarela do substrato de lã colorido com açafraão depois de estar exposto 48 horas à luz solar está demonstrada na figura 29.

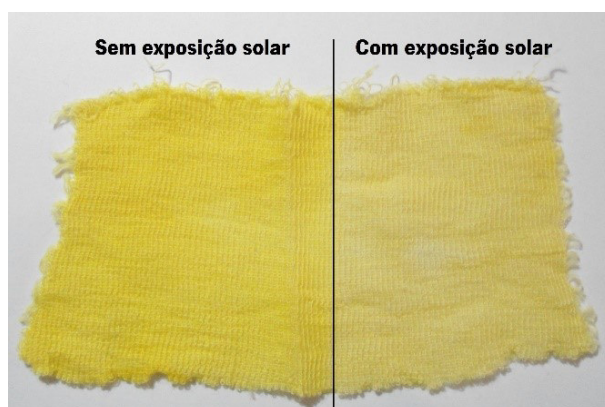


Figura 29 - Lã colorida com açafraão, antes e após exposição solar.

A **beterraba** à semelhança do açafraão, apresentou uma boa extração em meio aquoso, contudo o corante de cor rosa não apresentou solidez quando exposto à luz solar. A melhor condição de coloração de todas as testadas foi a pH ácido (1% de CH_3COOH) e verificou-se que o corante gerado nestas condições apenas tem afinidade com o substrato de lã (figura 30).



Figura 30 - Substratos de algodão e lã coloridos com beterraba em meio neutro e ácido.

A fim de se melhorar a solidez do açafrão e da beterraba à luz, adicionou-se vários compostos mordentes à solução de coloração. Contudo, não se verificou melhorias na solidez da cor. Neste sentido, concluiu-se que estes dois extratos vegetais não reúnem condições suficientes para serem utilizados na biocoloração de materiais têxteis.

A tabela 5 indica os compostos mordentes utilizados com as respectivas concentrações e as principais observações.

Tabela 5 - Resumo dos compostos mordentes usados na coloração com açafrão e beterraba assim como as principais observações do processo

Composto mordente e concentração utilizada	Extrato vegetal	Observações
1 g/L de castanheiro em pó	Açafrão	Em ambos os casos, a malha coloriu de amarelo, mas ficou manchada.
1 g/L de mimosa em pó		
10 g/L de alúmen	Beterraba	Substrato de lã colorido em tons de rosa claro.
10 g/L de dicromato de potássio	Açafrão	A cor amarela do têxtil colorido era significativamente mais clara em comparação com os restantes mordentes e apresentava manchas.
	Beterraba	A cor obtida no têxtil foi em tons de bege escuro. Após exposição à luz, houve uma perda de cor significativa.
25 g/L de cloreto de sódio	Açafrão	Não melhorou a cor da coloração com açafrão.
	Beterraba	Não coloriu o têxtil.

O gengibre foi um dos extratos mais testados tendo-se variado diversos fatores como a parte do extrato utilizada (casca, polpa ou ambos), a concentração (25 e 50 g/L), a variação de pH e a adição de um agente ligante. Em nenhum ensaio realizado por extração através de uma infusão se conseguiu extrair cor. Por se tratar de um extrato vegetal rico em compostos fenólicos associados à geração de cor, testou-se produzir cor através da aplicação da enzima lacase, mas

uma vez mais sem sucesso. Estes resultados podem dever-se às condições de cultivo do gengibre, ao seu estado de maturação na colheita, entre outros fatores externos à execução laboratorial.

Os processos de coloração com os substratos referidos anteriormente foram realizados à escala micro-laboratorial, em banho termostático, possibilitando assim uma maior gama de ensaios na fase inicial. Dado que o objetivo foi analisar o comportamento/afinidade dos corantes naturais para os diversos substratos têxteis e pré-tratamentos no processo de coloração, para a obtenção de cores uniformes e sólidas ao longo do ciclo de vida foi importante a realização de vários ensaios com diferentes variáveis para determinar quais os fatores mais eficientes e relevantes num posterior processo de *scale-up*.

De forma a avaliar a afinidade de um único corante natural para os vários substratos têxteis existentes e pré-tratamentos associados, selecionou-se da triagem inicial os extratos com os resultados mais promissores quer a nível de extração de cor como solidez às principais condicionantes do ciclo de vida. Esses extratos foram o malmequer-bravo em meio neutro e ácido, a mimosa em meio neutro e alcalino, o castanheiro em meio ácido e alcalino e a casca de cebola em meio neutro. A alteração de pH foi feita com adição de 5 g/L de CH_3COOH e 5 g/L de Na_2CO_3 às soluções-mãe de cada extrato vegetal, cuja concentração foi de 50 g/L. Em testes prévios verificou-se que o aumento da concentração de extrato favorecia a biocoloração, sendo o valor 50 g/L suficiente para se obter bons resultados. Relativamente às soluções para alteração de pH, o ácido acético e o carbonato de sódio revelaram-se os mais adequados à coloração com extratos naturais e dada a dificuldade em controlar o mesmo valor de pH para as diferentes soluções de coloração, fixou-se 1% do valor da concentração de extrato atendendo aos custos associados à adição de mais um reagente no processo.

A avaliação de cor de cada substrato colorido após coloração, exposição à luz e lavagem com o detergente Diadavin baseou-se no modelo de cor CIELAB. De seguida apresentam-se e discutem-se os valores da força colorística (K/S) de todos os substratos coloridos em diferentes meios.

Os valores das coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) apresentados no anexo III assim como os valores calculados de força colorística (K/S) e variação de cor (ΔE^*) resultaram de uma média de pelo menos 3 leituras, calculada pelo próprio *software* do colorímetro e com um desvio sempre inferior a 0,1.

A figura 31 ilustra a força colorística dos diferentes substratos coloridos com malmequer-bravo em meio neutro e ácido.

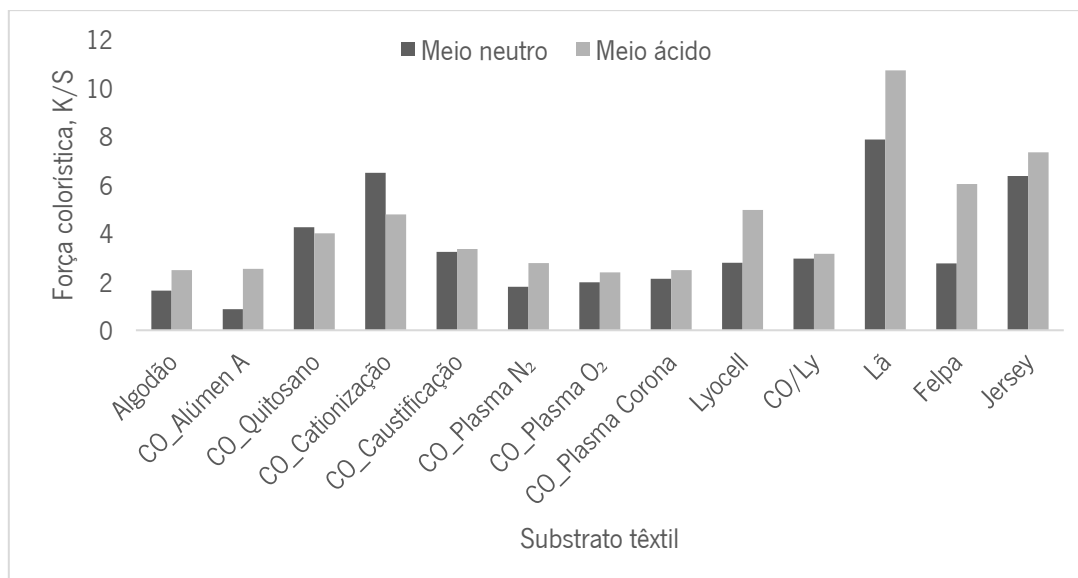


Figura 31 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro e ácido.

De uma forma geral, os substratos coloridos com malmequer-bravo em meio ácido apresentaram maior força colorística do que em meio neutro. No entanto, visualmente a diferença de intensidade de cor nos têxteis coloridos foi pouco significativa, não se justificando em termos de custo de processo a adição de mais um reagente.

O corante amarelo apresentou maior afinidade para a lã e para o algodão pré-tratado por cationização, como é possível verificar através da análise dos valores da força colorística apresentados na figura 31. Estes dois substratos destacaram-se pela cor amarela mais intensa em comparação com os restantes. Também se verificou que os substratos de algodão com tratamento prévio possuíam cores mais fortes/escuras comparativamente com o substrato não tratado, sendo que esta observação é traduzida por um aumento da força colorística, à exceção do algodão tratado com plasma (O₂, N₂, Corona). Não se esperava resultados melhorados, pois de acordo com a literatura (Shishoo, 2007), o tratamento de algodão por plasma pode melhorar a taxa de secagem, a absorção de água, a resistência a vincos, mas não melhora de forma significativa a capacidade de coloração do algodão.

A figura 32 ilustra como a força colorística dos substratos coloridos com mimosa variou em função do pH do meio e do tipo de substrato usado.

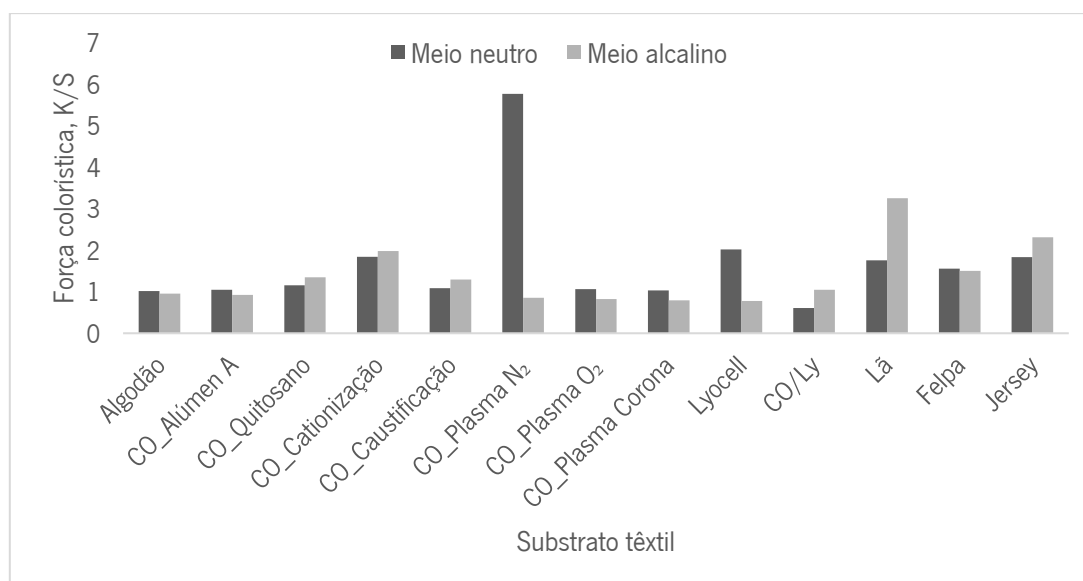


Figura 32 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro e alcalino.

Na coloração usando mimosa em meio neutro e alcalino, verificou-se que a maioria dos substratos apresenta maior força colorística em meio neutro. Visualmente, estes valores de força colorística observaram-se em tons mais fortes nos têxteis coloridos sem adição de 5 g/L de carbonato de sódio à solução de corante. À semelhança da biocoloração com malmequer-bravo, também os substratos de algodão com tratamento prévio apresentaram valores de força colorística superiores aos do algodão sem tratamento. Pelo contrário, o algodão tratado por plasma de Azoto (N₂) destacou-se pelo elevado valor de força colorística (cerca de 5,8) em meio neutro comparativamente com os restantes substratos.

A biocoloração com casca de cebola em meio neutro apresentou resultados positivos quer em relação à variedade de tons gerados, como aos valores altos de força colorística, dependendo do substrato têxtil colorido. Dos 5 substratos de algodão coloridos (algodão sem tratamento e algodão tratado por cationização, caustificação, quitosano e alúmen), apenas o algodão cationizado ficou manchado. Tendo em conta que o algodão pré-tratado por cationização não apresentou uniformidade na cor, não se determinou a força colorística para este substrato.

Na figura 33 pode-se verificar como a força colorística dos substratos de algodão variou em relação aos pré-tratamentos mencionados acima na coloração com cascas de cebola.

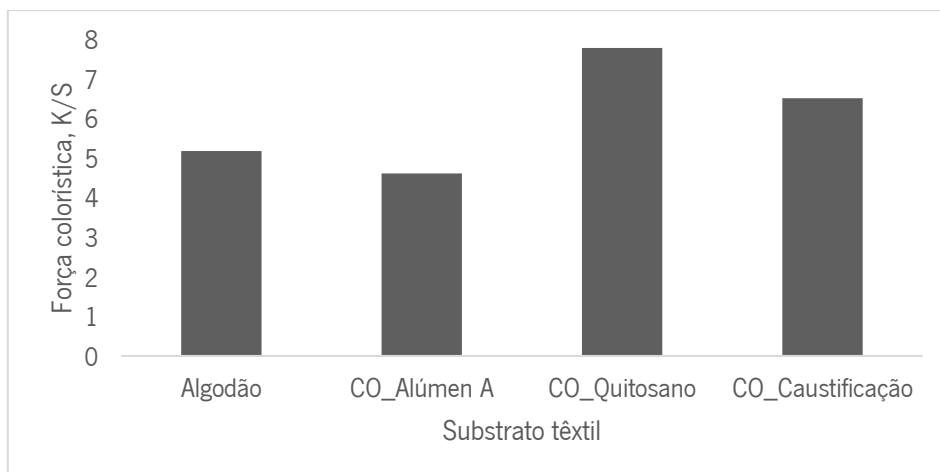


Figura 33 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro.

Analisando a figura 33, continua-se a verificar que de um modo geral, os corantes naturais apresentaram maior afinidade com o algodão previamente tratado do que com o substrato sem pré-tratamento. Dos 4 têxteis analisados, o que apresentou maior força colorística foi o algodão funcionalizado com quitosano, apresentando um valor de K/S próximo de 7,8. O algodão tratado com alúmen contrariou, embora de forma pouco significativa, o aumento do valor de K/S em comparação com o algodão sem tratamento, apresentando uma diferença de 0,6 entre ambos. Os resultados relativos aos valores de K/S da coloração com castanheiro em meio ácido e alcalino, apresentam-se na figura 34.

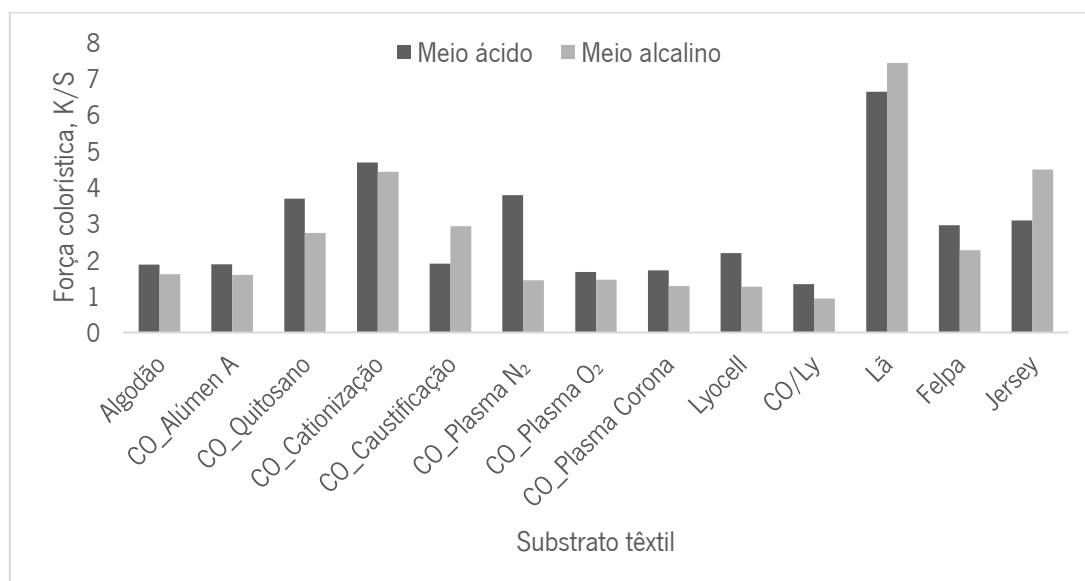


Figura 34 - Força colorística dos substratos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido e alcalino.

Os substratos têxteis coloridos com castanheiro apresentaram uma variação de cor entre o bege e o castanho, obtendo-se na sua maioria cores mais fortes em meio ácido do que alcalino. Através da análise da figura 34, foi possível verificar esta intensidade de cores mais fortes que se traduzem num valor superior de K/S. À exceção do algodão caustificado, da lã e do jersey, todos os substratos apresentaram valores de força colorística superiores em meio ácido do que em meio alcalino. A lã foi o substrato colorido em que se verificou a maior diferença de cor com a variação do pH, apresentando um tom dourado para um pH ácido e outro castanho para pH alcalino. De todos os substratos, a lã foi o que apresentou a maior afinidade com o corante natural obtido do castanheiro.

Em relação à solidez da cor à luz e às lavagens de todos os provetes coloridos, determinou-se o valor de K/S e o valor total da variação de cor ΔE^* , sendo que o desvio colorimétrico entre amostras é inferior a 0,1. O ΔE^* é um número absoluto que indica a diferença da tonalidade de cor, incluindo o brilho, o tom e a saturação da amostra e do padrão. Quanto menor for o valor de ΔE^* , menor é a variação de cor entre a amostra exposta à luz ou lavada, ou seja mais sólida é a cor ao longo do ciclo de vida dos têxteis coloridos. Não existem diferenças significativas entre amostras quando a diferença de cor medida pelo método de ΔE^* for inferior a 1.

Todos os valores de ΔE^* , K/S e coordenadas de cor para os substratos coloridos após coloração, lavagem e exposição à luz encontram-se resumidos nas tabelas do anexo III.

Após uma análise dos valores de variação de cor das amostras após lavagem e exposição à luz, seleccionou-se dentro de cada extrato os substratos têxteis com maior potencial, isto é aqueles que apresentaram maior valor de K/S e menor de ΔE^* nas duas situações em estudo (lavagem e luz). Concluída a seleção dos resultados mais promissores, procedeu-se ao *scale-up* da escala micro para a escala laboratorial.

Os processos de coloração à escala laboratorial, na Mathis, permitiu uma agitação mais eficiente do que a que se observou usando o banho termostático, refletindo-se numa melhor uniformização da cor da solução corada no substrato têxtil. Os provetes dos diferentes substratos a colorir eram de tamanho A5. Estes foram posteriormente caracterizados relativamente às propriedades funcionais dos têxteis coloridos. Para além dos extratos com maior potencial de geração de cor também se coloriu com os extratos de menta e urtiga. A escolha destes dois extratos deveu-se ao facto de serem extratos disponíveis em grande quantidade no CeNTI e que se apresentavam como promissores para obtenção de cores diferentes de beges e castanhos e por esse motivo, realizou-

se vários ensaios variando parâmetros como o pH, o tipo de substrato têxtil e os diferentes pré-tratamentos de modo a obter uma paleta de cores variada.

5.2 Caracterização dos têxteis funcionais

Antes de se iniciar a caracterização dos têxteis funcionais desenvolvidos em termos de cor e atividade antioxidante, realça-se a falta de bibliografia nesta área da biocoloração o que impossibilita na maioria dos casos estabelecer uma comparação com dados da literatura e, portanto, as conclusões que se retiram deste trabalho podem não ser muito sólidas, embora sejam úteis para a indústria têxtil que cada vez mais aposta em produtos e processos mais ecológicos e inovadores.

5.2.1 Cor

De forma a averiguar, ainda que de forma pouco rigorosa, o esgotamento do corante nos diferentes banhos de coloração, aquando dos processos de coloração, realizaram-se medições espectrofotométricas, onde se avaliou a quantidade de corante natural que aderiu aos substratos têxteis. Este tipo de avaliação/caracterização fornece apenas uma ideia da eficiência do esgotamento, embora não seja um método muito intransigente na medida em que, de um modo geral, existe sempre excesso de corante no banho de coloração e raras são as vezes em que se consegue esgotar por completo o corante, sendo as diferenças na maioria das vezes mínimas, mas que até podem corresponder a diferenças significativas de cor no têxtil.

Todas as soluções coradas precisaram de ser diluídas de modo a baixar os valores de absorvância máxima para o intervalo de 0 a 1. As soluções coradas mais intensas, que necessitaram de um fator de diluição maior, foram as obtidas com extrato de mimosa e de castanheiro.

Na figura 35 apresenta-se a percentagem de esgotamento dos banhos de coloração com malmequer-bravo em meio neutro.

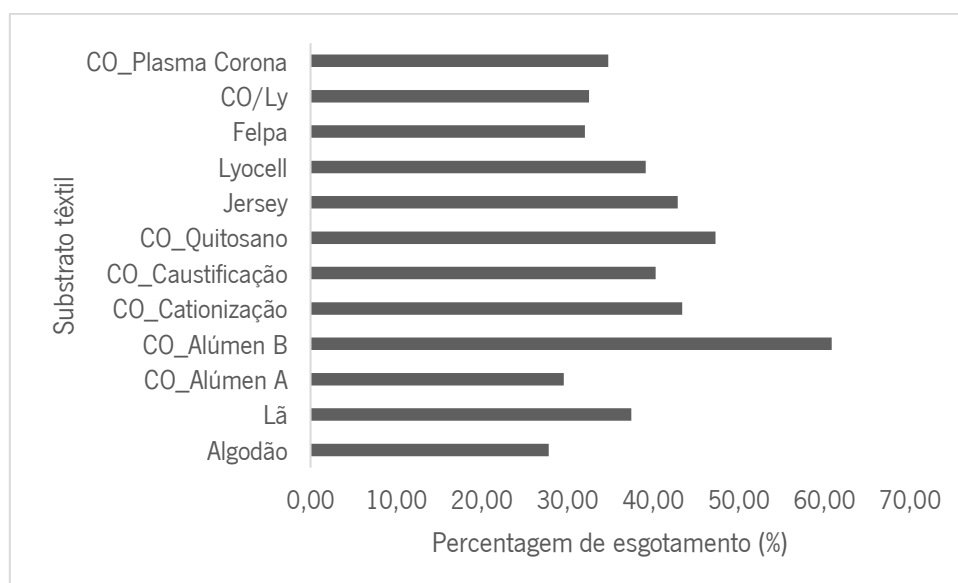


Figura 35 – Percentagem de esgotamento dos diferentes banhos de coloração com malmequer-bravo.

Verificou-se que o substrato têxtil que apresentou a maior percentagem de esgotamento foi o provete de algodão em que a coloração foi auxiliada com a adição de 10 g/L de alúmen à solução corada preparada por infusão. Logo à partida, este substrato foi o que mais se esgotou ao longo das 2 horas a 40 °C de coloração por esgotamento, a percentagem de esgotamento indica isso, embora seja necessário avaliar a força colorística para se confirmar que efetivamente foi o substrato que mais banho esgotou. Visualmente confirmou-se que de todos os substratos coloridos, este é o que apresenta a cor mais intensa e posteriormente, reforça-se esta conclusão com a determinação da força colorística apresentada na figura 45.

A partir destes valores também se pode comparar a influência do composto mordente alúmen aplicado antes ou durante o processo de coloração, verificando-se neste caso que quando adicionado durante o processo (i.e. ao banho de coloração), o provete fixou mais corante do que quando previamente tratado com alúmen. Na figura 36 verifica-se que a cor amarela do provete de algodão pré-tratado com alúmen é menos intensa do que o provete onde se adicionou alúmen durante o processo de coloração. Comparando ainda a percentagem de esgotamento do provete de algodão sem pré-tratamento com o provete de algodão pré-tratado com alúmen, verificou-se que ambos apresentaram valores muito próximos, diferindo apenas em 2 %. Apesar da diferença de percentagem de esgotamento entre estes dois provetes ser mínima, visualmente o algodão pré-

tratado com alumínio apresentou uma cor amarela enquanto que o algodão sem pré-tratamento apresentou uma cor bege. Com este resultado afirma-se a tolerância da avaliação usada, e confirma-se o que foi referido inicialmente, embora a diferença entre percentagem de esgotamento seja mínima, a diferença de cor nos têxteis é significativa. Analisando a percentagem de esgotamento do provete funcionalizado com quitosano e do provete funcionalizado com alumínio, verificou-se uma maior percentagem no provete pré-tratado com quitosano (47 %), logo seria de esperar uma cor mais intensa neste provete, mas tal não se verificou. O provete pré-tratado com alumínio apresentou uma cor amarela mais forte que o pré-tratado com quitosano (amarelo pálido) (figura 36), isto pode dever-se ao facto de que no provete funcionalizado com quitosano uma parte do corante obtido do malmequer-bravo apenas se encontrava hidrolisado ou adsorvido à superfície, sendo removido o seu excesso na lavagem que ocorre durante o processo após coloração.



Figura 36 - Substratos de algodão sem e com pré-tratamentos, coloridos com malmequer-bravo.

Na figura 37 apresentam-se os valores da percentagem de esgotamento dos diferentes banhos de coloração com mimosa em meio neutro.

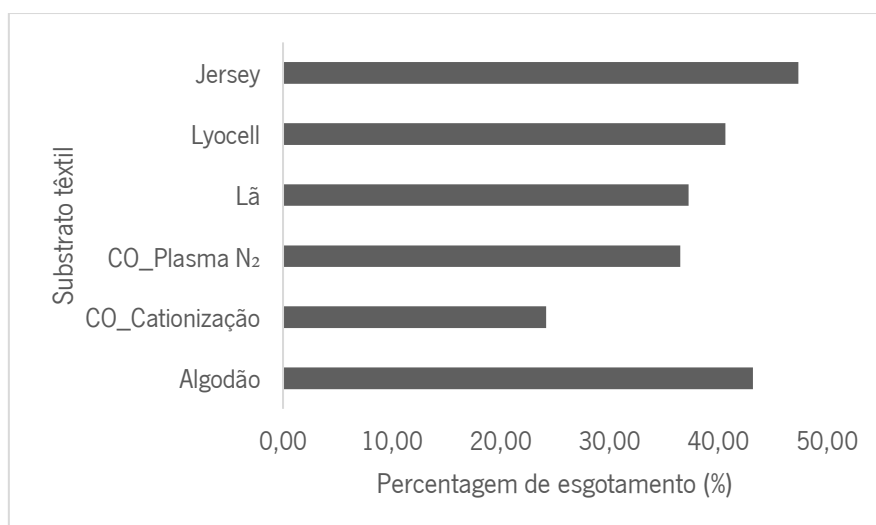


Figura 37 – Percentagem de esgotamento dos banhos de coloração com mimosa.

Comparando as percentagens de esgotamento dos banhos de cada substrato, os que apresentaram maior percentagem de esgotamento foram os que se usou para colorir o provete de algodão e de jersey, ou seja a coloração por esgotamento foi mais eficiente nestes dois substratos têxteis. O substrato que à partida menos corante fixou foi o algodão pré-tratado por cationização, sendo o banho de coloração deste o que apresentou menor diferença de cor em relação à cor da solução corada inicial preparada por infusão. Globalmente, o esgotamento com mimosa nos substratos escolhidos foi eficaz e isso verifica-se visualmente a olho nu, dado que todos os provetes apresentaram cores uniformes e em tons de castanho. Avaliando a influência dos pré-tratamentos no algodão, nomeadamente a cationização e o plasma com azoto, verificou-se que o algodão sem tratamento prévio tem maior afinidade com o corante natural obtido da planta mimosa do que quando é submetido a processos de modificação da superfície.

Na figura 38 verifica-se que o jersey apresentou uma cor castanha mais forte comparativamente ao algodão sem pré-tratamento e ao cationizado, confirmando assim que o corante apresentou maior afinidade para este substrato do que para o algodão, por exemplo.



Figura 38 - Substratos de algodão e jersey coloridos com mimosa.

A percentagem de esgotamento dos banhos de coloração com casca de cebola em meio neutro apresentam-se na figura 39.

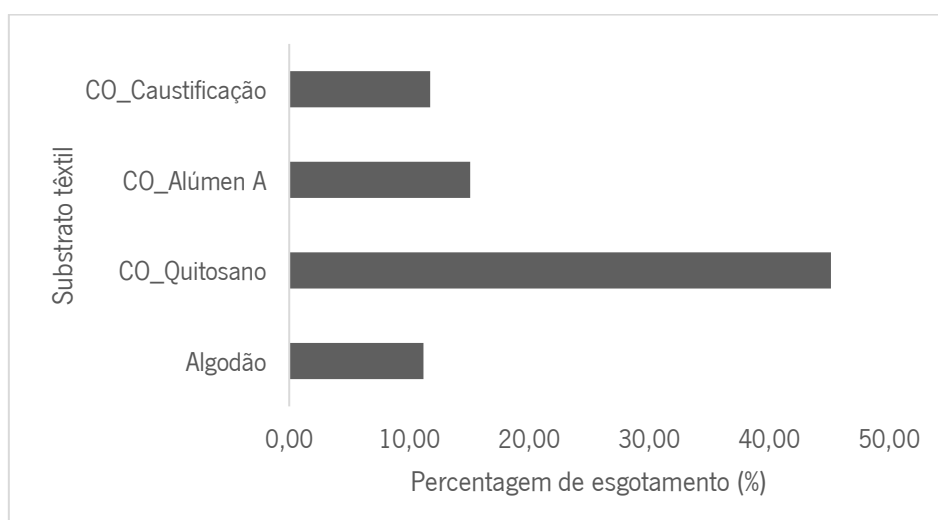


Figura 39 - Percentagem de esgotamento dos diferentes banhos de coloração com casca de cebola.

O substrato de algodão funcionalizado com quitosano destacou-se em relação aos restantes por ter apresentado a maior percentagem de esgotamento. Logo é expetavel que este substrato tenha esgotado mais solução corada do que os outros provetes de algodão coloridos, ou seja que coloriu mais do que os restantes. A diferença de cor entre os substratos confirma-se a olho nu (figura 40), pois o provete de algodão funcionalizado com quitosano apresentou uma cor mais escura

(castanho) do que os restantes substratos coloridos nas mesmas condições, ou seja aderiu melhor ao corante natural gerado pelas cascas de cebola. Portanto, dos 3 tratamentos (caustificação, funcionalização com alumínio e quitosano) realizados previamente ao algodão, o que mais favoreceu a biocoloração usando extratos de casca de cebola foi a impregnação por foudardagem de quitosano à superfície das fibras têxteis de algodão.

Na figura 40, conforme era previsível, verifica-se que diferentes pré-tratamentos realizados ao algodão originaram cores diferentes.



Figura 40 - Substratos de algodão coloridos com casca de cebola em meio neutro.

Nos substratos têxteis coloridos com menta e castanheiro, a percentagem de esgotamentos das soluções coradas foi praticamente nula ou negativa. Isto poderia indicar que o substrato esgotou pouca solução corada, sendo a coloração por esgotamento praticamente inexistente. Contudo, os têxteis coloridos, visualmente, apresentaram uma cor uniforme e sólida (figuras 41 e 42). Assim, os valores reduzidos e até negativos podem dever-se ao facto de ser eventualmente possível extrair (ainda) mais cor durante o processo de coloração. Dado que o método de infusão utilizado é muito simples e rápido, alguns extratos podem extrair cor para a solução num período de tempo mais alargado, i.e. durante 2 horas a temperatura favorável (40 °C) pode-se conseguir extrair mais cor comparativamente com a extração inicial apenas de 15 minutos. Caso assim seja, a quantidade de cor que passa para o substrato têxtil, pode ser inferior à cor gerada na solução, e por diferença o valor de absorvância seria negativo.

Na figura 41 apresenta-se alguns exemplos de substratos de lã coloridos com menta variando alguns parâmetros.



Figura 41 - Substratos de lã coloridos com menta em diferentes condições de coloração.

Conforme era de prever, variando determinados parâmetros como pH e adição de um composto mordente ao processo de coloração foi possível gerar diferentes cores no mesmo tipo de substrato têxtil. No caso particular da menta foi possível obter 3 cores distintas para a lã: bege (meio neutro), laranja (lã pré-tratada com alúmen e com adição de 5 g/L de carbonato de sódio (pH alcalino)) e verde (adição de 10 g/L de alúmen ao banho de coloração).

Na figura 42 apresenta-se alguns exemplos de provetes coloridos com castanheiro.

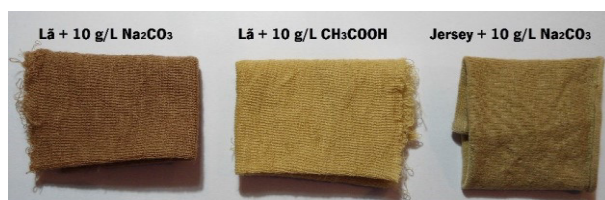


Figura 42 - Substratos de lã e jersey coloridos com castanheiro.

Na coloração com castanheiro, em pH alcalino (adição de 10 g/L Na₂CO₃ ao banho de coloração) obteve-se cores em tons de castanho sendo a lã e o jersey os substratos com maior afinidade para este corante e em pH ácido (adição de 10 g/L CH₃COOH ao banho de coloração) obteve-se cores em tons de bege e dourado, o resultado mais promissor foi o da lã.

Em testes preliminares com urtiga, verificou-se que o esgotamento de algodão em meio neutro não era eficiente. Assim procedeu-se à coloração de quatro provetes de algodão, todos eles com particularidades distintas de modo a verificar se o processo de esgotamento era mais eficaz. Os quatro provetes foram algodão cationizado, algodão sem tratamento prévio, mas com adição do composto mordente alúmen ao banho de coloração, algodão pré-tratado com alúmen em meio

neutro e em meio alcalino com adição de 5 g/L à solução corada. Adicionalmente, neste ensaio verificou-se a influência do alúmen na coloração com urtiga e a alteração de pH do meio. O provete de algodão colorido com a adição de 10 g/L de alúmen ao banho de coloração apesar de ter apresentado uma cor verde pistacho, esta não era uniforme. Os provetes de algodão pré-tratados com alúmen, em meio neutro apresentaram uma cor verde lunar, enquanto que em meio alcalino o substrato esgotou pouco e a cor não era uniforme. O provete colorido que apresentou o resultado mais positivo foi o algodão pré-tratado por cationização, que apresentou uma cor verde musgo e uniforme. Concluiu-se assim que o esgotamento de algodão previamente tratado com alúmen usando extratos de urtiga em meio alcalino não é eficiente. Tendo em conta estes resultados, apenas se calculou a percentagem de esgotamento dos banhos de coloração usados no esgotamento de algodão cationizado e funcionalizado com alúmen em meio neutro, 0,226 e 0,049, respetivamente.

Verificou-se que a percentagem de esgotamento dos banhos foi maior no banho de coloração do algodão cationizado do que no provete que foi previamente tratado com alúmen, ou seja, o esgotamento no algodão pré-tratado com alúmen foi menos eficiente do que no algodão cationizado. Na figura 43 é possível, verificar a diferença de cores nos dois provetes, uma vez que o provete de algodão cationizado apresentou uma cor mais escura.



Figura 43 - Substratos de algodão coloridos com urtiga.

A cor dos têxteis funcionais desenvolvidos foi também avaliada por colorimetria após processo de coloração, exposição solar e lavagens.

Os resultados para os substratos coloridos com malmequer-bravo em meio neutro encontram-se representados na figura 44.

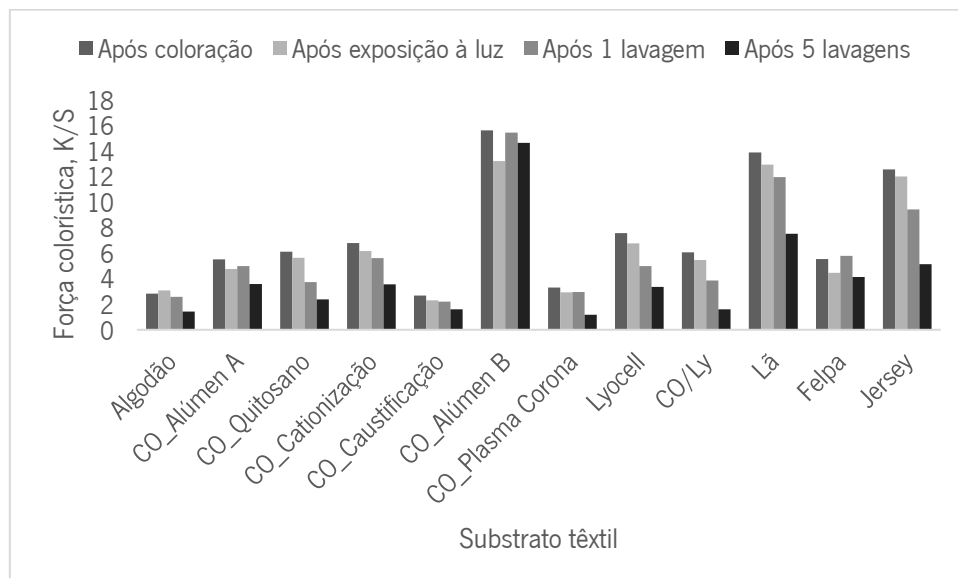


Figura 44 - Força colorística dos substratos coloridos com malmequer-bravo após coloração, exposição à luz e lavagens.

Conforme adiantado na avaliação da cor por espectrofotometria de absorção ultravioleta, verificou-se que a coloração de algodão com adição de 10 g/L de alúmen ao banho de coloração (CO_Alúmen B) favoreceu este tipo de biocoloração. O provete colorido nestas condições destacou-se em relação a todos os outros pela sua cor amarela intensa e brilhante e pelos seus valores de K/S elevados quer após coloração como também quando exposto às principais condicionantes do ciclo de vida. Na figura 45 é possível observar a diferença de cor entre o provete de algodão colorido antes e após 5 lavagens, apesar de a força colorística ter diminuído, o provete continua a manter uma cor intensa e uniforme embora mais escura e menos brilhante. Como também já se verificou na espectrofotometria de absorção ultravioleta, o composto mordente alúmen favoreceu mais o processo de esgotamento quando adicionado durante o processo de coloração. Este favorecimento foi evidenciado pela diferença significativa dos valores de força colorística do provete de algodão pré-tratado com alúmen (CO_Alúmen A) e o provete em que se adicionou alúmen à solução corada (CO_Alúmen B).

Pela análise da representação gráfica dos valores de K/S para os diferentes substratos coloridos, também se verificou que maioria dos substratos funcionalizados com malmequer-bravo apresentaram maior solidez à exposição solar do que às lavagens.

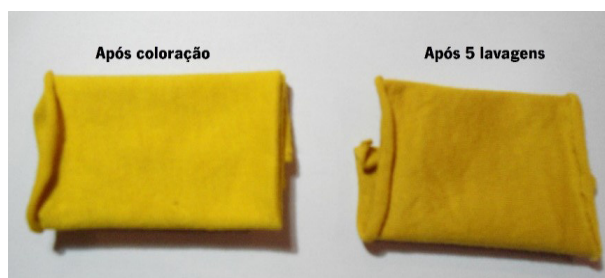


Figura 45 - Provete de algodão colorido com malmequer-bravo auxiliado com 10 g/L de alumínio ao banho de coloração, após coloração e 5 lavagens.

Na figura 46 são apresentados os valores da força colorística dos provetes coloridos com mimosa em meio neutro, após coloração, exposição à luz e lavagens.

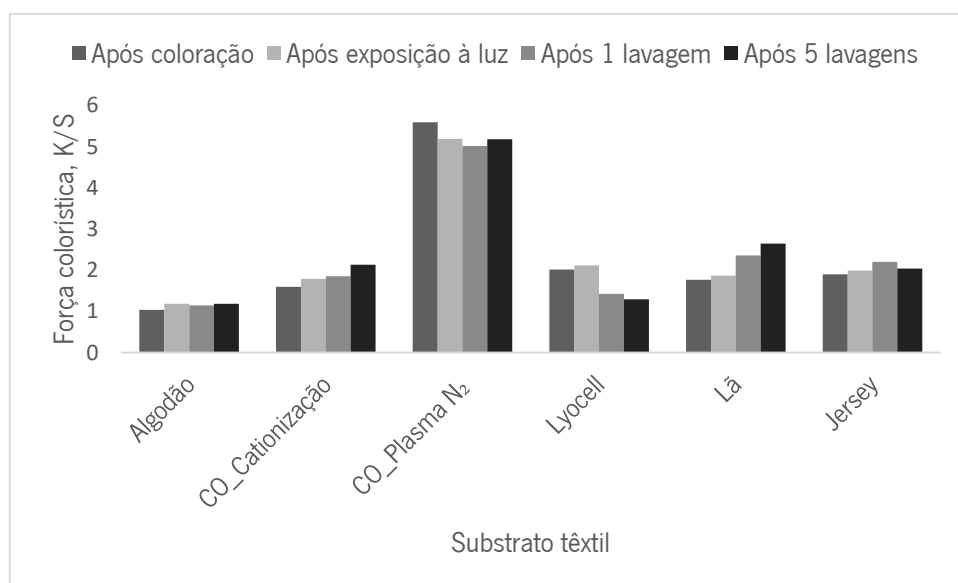


Figura 46 - Força colorística dos substratos coloridos com mimosa, após coloração, exposição à luz e lavagens.

Da avaliação da cor dos banhos de coloração por espectrofotometria, era esperado que os valores de K/S do provete de jersey fossem superiores aos obtidos, pois a cor da solução corada após esgotamento ficou significativamente mais clara que a cor gerada inicialmente por infusão, o que se evidenciou pela diferença de absorvâncias. Contudo, isso não se traduziu nos valores de K/S, quer isto dizer que nem todo o corante que passou para o provete se fixou, tendo sido removido

nas lavagens de processos. O mesmo se verificou para os provetes de algodão com e sem tratamento prévio. O substrato que se destacou em termos de força colorística para a coloração com mimosa foi o algodão pré-tratado por plasma com azoto.

À exceção do lyocell e algodão tratado por plasma com azoto, todos os substratos coloridos aumentaram a força colorística quando expostos à luz e lavados com detergente. Este aumento de força colorística foi observável a olho nu, pois os provetes após exposição à luz e lavagens apresentaram tons mais escuros comparados com a amostra após coloração.

A título de exemplo apresenta-se na figura 47, o substrato de lã antes e após 5 lavagens, onde é visível uma diferença significativa da cor. A cor bege do substrato inicialmente colorido passa a uma cor acastanhada após 5 lavagens, refletindo-se num aumento do valor de K/S conforme os dados da figura 46.



Figura 47 - Provetes de lã coloridos com mimosa antes e após 5 lavagens.

Os valores da força colorística dos provetes de algodão coloridos com casca de cebola em meio neutro são apresentados na figura 48. Para além dos valores de K/S após coloração são também apresentados os valores após exposição à luz e um ciclo de 5 lavagens.

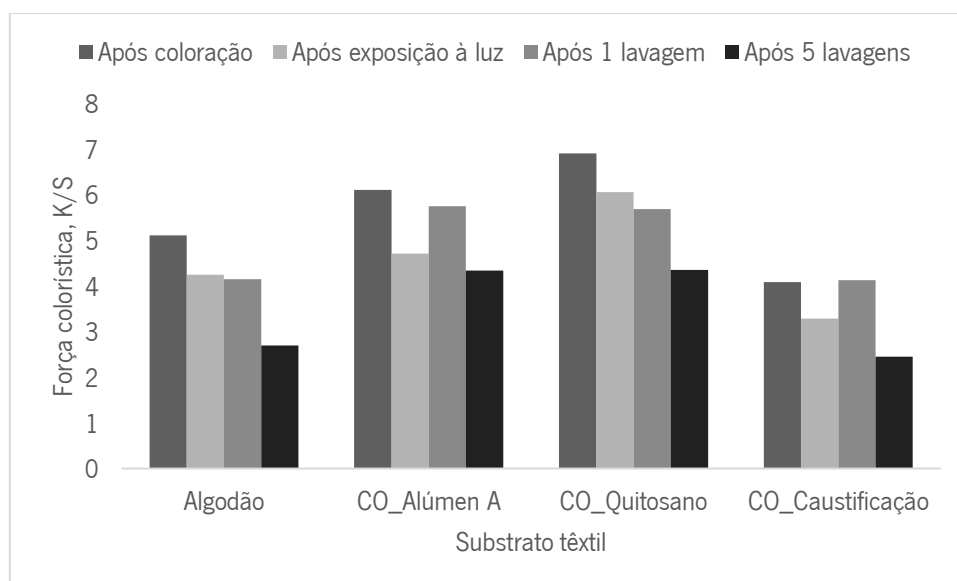


Figura 48 - Força colorística dos substratos coloridos com casca de cebola após coloração, exposição à luz e lavagens.

Globalmente, todos os provetes coloridos com casca de cebola perderam força colorística depois de colocados em contacto com as principais condicionantes de vida. Analisando os valores de K/S verificou-se que todos os substratos perderam cor ao longo das lavagens, observando-se uma diminuição sucessiva do valor de força colorística. O algodão funcionalizado com quitosano destacou-se dos restantes por ter apresentado maior força colorística após esgotamento, à semelhança do que se analisou por espectrofotometria, em que se averiguou que o substrato que esgotou mais o corante gerado pelas cascas de cebola foi o algodão pré-tratado com quitosano. Com estes resultados reforça-se também que, no caso da biocoloração de algodão com cascas de cebola, os tratamentos prévios para a modificação da superfície têxtil do algodão favoreceram de um modo geral o processo de esgotamento.

Na figura 49 observa-se a diferença de cor do substrato de algodão funcionalizado com quitosano quando exposto à luz e lavado 5 vezes com detergente. A diferença de cor é mais acentuada após o ciclo de lavagens do que a exposição solar, tendo-se obtido um valor de ΔE^* de 4,31 para o ciclo de 5 lavagens e de 2,16 para a exposição à luz.



Figura 49 - Provete de algodão colorido com casca de cebola e previamente funcionalizado com quitosano, antes e após exposição solar e lavagens.

Na figura 50 são apresentados os valores de K/S para os provetes coloridos com menta em meio neutro, meio alcalino e com adição de 10 g/L de alumínio à solução corada . Os valores de K/S apresentados são relativos às amostras analisadas após a coloração, a exposição à luz e às lavagens.

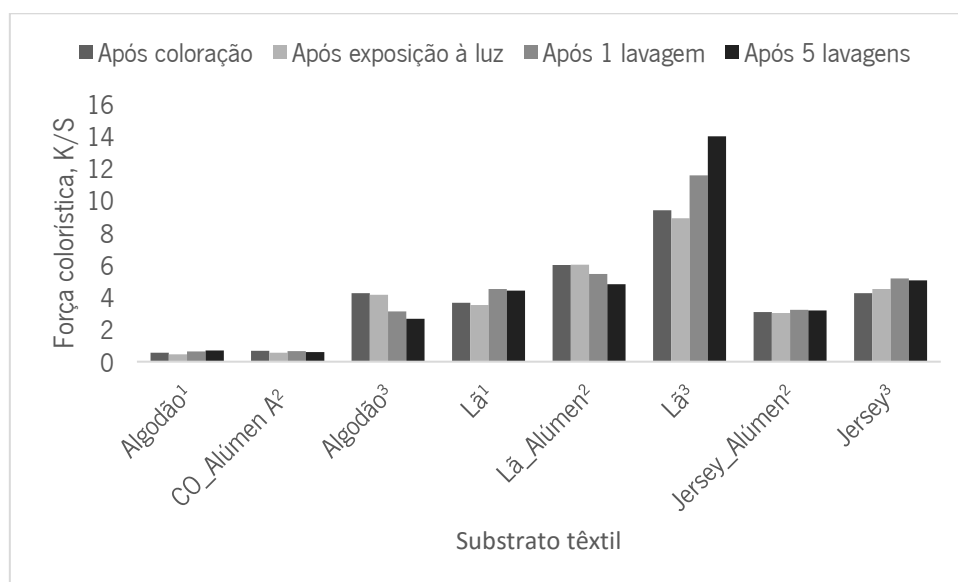


Figura 50 - Força colorística dos substratos coloridos com menta após coloração, exposição à luz e lavagens. Nota: 1 – Coloração em meio neutro; 2 – Coloração em meio alcalino; 3 – Coloração com adição de 10 g/L de alumínio ao banho de coloração

Da análise da figura 50, concluiu-se que o provete de algodão e de algodão pré-tratado com alumínio esgotaram pouco, ou seja, o esgotamento nestes dois provetes foi insuficiente. A análise espectrofotométrica revelou que na maioria dos casos a percentagem de esgotamento dos banhos de coloração era negativa. Nestes dois casos, concluiu-se efetivamente que o esgotamento foi praticamente inexistente. Pelo contrário, nos restantes substratos apesar das variações terem também sido negativas, verificou-se que apresentaram valores de K/S muito superiores aos do algodão sem tratamento prévio e do algodão funcionalizado com alumínio. Destaca-se a diferença nos valores de K/S relativamente ao substrato de lã. Quanto se adicionou 10 g/L de alumínio ao banho de coloração, o provete colorido apresentou maior afinidade com o corante do que quando colorido apenas em meio neutro e sem auxílio do composto mordente alumínio. Como se tem verificado nos processos de coloração anteriores, também na coloração com menta a adição do composto mordente alumínio favoreceu mais o esgotamento quando se aplicou durante o processo de coloração do que quando foi usado como pré-tratamento. Comparando os substratos de lã e jersey pré-tratados com alumínio e coloridos em meio alcalino (adição de 5 g/L de Na_2CO_3 ao banho de coloração) com os mesmos substratos sem tratamento prévio e onde se se adiciona 10 g/L do composto mordente ao banho de coloração a pH neutro, verificou-se que os valores de K/S foram superiores no caso em que o esgotamento aconteceu em meio neutro com adição de alumínio. Portanto, é mais vantajoso a adição de um composto mordente durante o esgotamento do que o investimento em pré-tratamentos e alteração de pH das soluções coradas.

É de realçar o substrato de lã colorido com adição de 10 g/L de alumínio, que para além de apresentar valores de K/S superiores aos restantes substratos, apresentou um aumento da força colorística ao longo do número de lavagens. Pelo contrário, a lã pré-tratada com alumínio e extraída em meio alcalino apresentou um ligeiro decréscimo da força colorística com as lavagens conforme se verifica na figura 51 a alteração de cor. Este substrato após um ciclo de 5 lavagens perde intensidade na cor laranja obtida inicialmente.



Figura 51 - Provede de lã pré-tratada com alumínio e colorida com menta em meio alcalino, antes e após 5 lavagens.

Os valores de força colorística dos substratos coloridos com castanheiro em meio ácido e alcalino apresentam-se na figura 52.

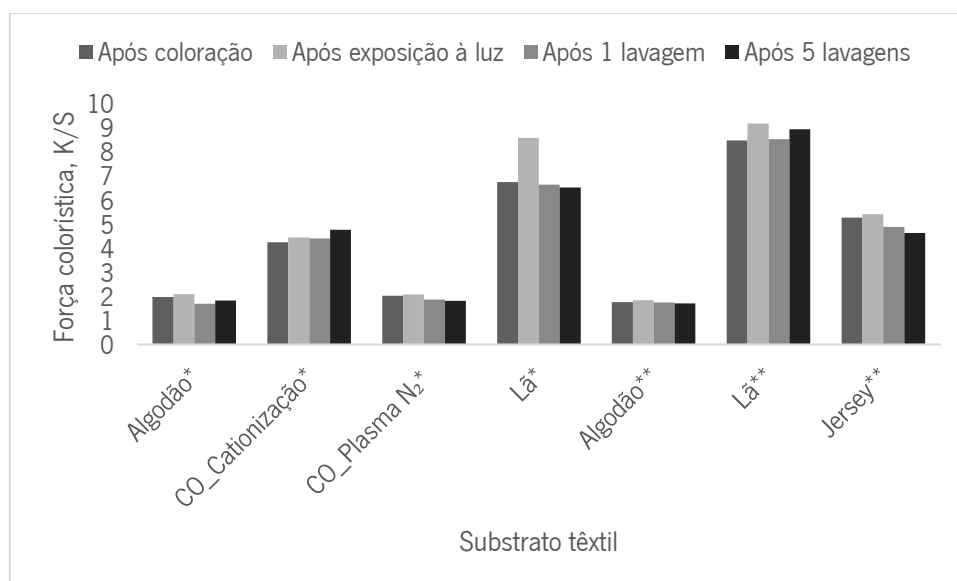


Figura 52 - Força colorística dos substratos coloridos com castanheiro após coloração, exposição à luz e lavagens.

Nota: *Coloração em meio ácido; **Coloração em meio alcalino.

Analisando os valores de K/S dos provetes coloridos em meio ácido e em alcalino, verificou-se que o algodão apresentou maior força colorística em meio ácido ao contrário da lã que apresentou melhores resultados em meio alcalino. Independentemente do meio, a lã foi o substrato têxtil que apresentou maior afinidade para o corante gerado pelo castanheiro. Em meio ácido e comparando os valores de K/S do algodão sem pré-tratamento e do algodão pré-tratado por cationização e plasma com azoto, os pré-tratamentos favoreceram o esgotamento, sendo a cationização o processo que mais se destacou. A força colorística de todos os provetes aumentou quando os mesmos foram expostos à luz, registrando-se o maior aumento nos substratos de lã, sendo que a variação de cor foi menor em meio alcalino ($\Delta E^* \approx 1,65$) do que em meio ácido ($\Delta E^* \approx 6,33$). Esta variação de cor é visualmente significativa, ambos os substratos a cor escurece, refletindo-se num aumento do valor de K/S. Ainda no substrato de lã colorido em meio alcalino observou-se que a força colorística aumentou com o aumento do número de lavagens com detergente Diadavin UN.

Na figura 53 é visível a variação de cor do substrato lã colorido em pH ácido e alcalino, como também a variação de cor de ambos os substratos após exposição solar.

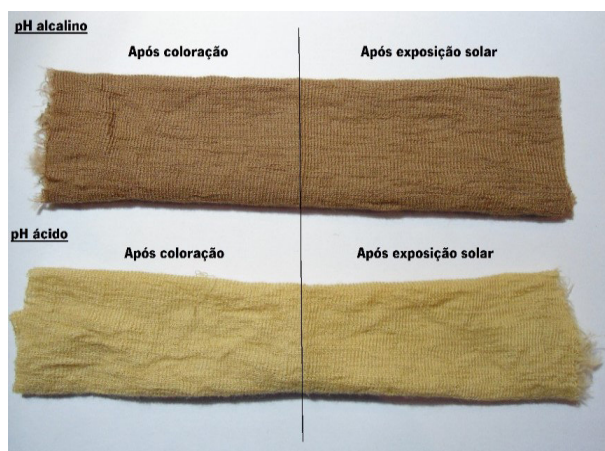


Figura 53 - Provetes de lã coloridos com castanheiro, antes e após exposição solar.

No caso da biocoloração com urtiga, como se verificou na análise por espectrofotometria de absorção ultravioleta, o único provete em que se aferiu que o esgotamento foi eficiente foi no algodão cationizado. Na avaliação de cor por espectrofotometria, o substrato de algodão tratado com alúmen apresentou pouca variação de cor entre a solução corada antes e após esgotamento, o que sugere que este substrato esgotou pouco corante como se pode concluir pelos valores mínimos de força colorística do provete colorido.

A sucessiva diminuição dos valores de K/S à exposição à luz e lavagens (figura 54), reforçam a teoria de que o esgotamento foi praticamente inexistente, não se tendo obtido uma cor sólida.

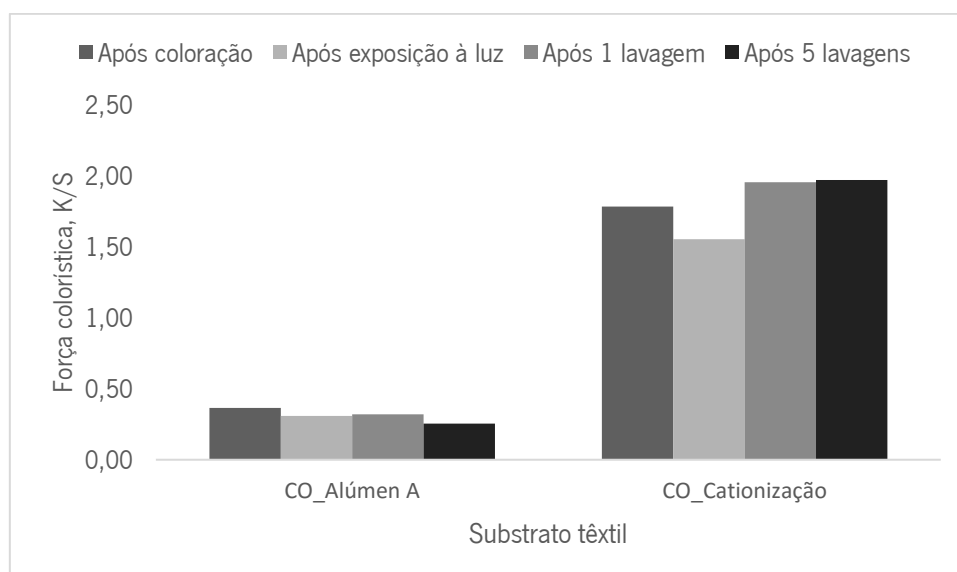


Figura 54 - Força colorística dos substratos coloridos com urtiga após coloração, exposição à luz e lavagens.

O planeamento de ensaios aplicando a metodologia de desenho experimental, DOE, foi utilizado com o intuito de definir quais os fatores, em que quantidade e em que condições devem ser conjugados durante o processo de coloração têxtil, de modo a satisfazer dois objetivos fundamentais: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo associado com processo. Depois dos vários testes preliminares realizados, constatou-se que os fatores que mais influenciavam a eficiência do processo de coloração são a concentração de extrato vegetal e o tempo de coloração. O extrato vegetal utilizado nos ensaios desta metodologia foi a mimosa, por se tratar de um substrato disponível em grande quantidade no CeNTI, por ser de fácil dissolução e não necessitar de filtração, e também, por gerar cores uniformes e sólidas em tons de castanho.

Na tabela 6 apresenta-se o conjunto de ensaios gerados pelo *software* e os respectivos resultados da variável de resposta (força colorística).

Tabela 6 - Conjunto de ensaios gerados pela metodologia de desenho experimental e os respectivos valores de força colorística

Ordem de ensaios	Fator 1 Concentração (g/L)	Fator 2 Tempo (h)	Variável de resposta Força colorística
1	50	1	85,3
2	10	3	73,8
3	50	3	99,5
4	30	2	89,3
5	30	2	87,1
6	10	1	67,4
7	30	2	86,3

Os valores do ensaio de confirmação gerados pelo *software* foram de 23,65 g/L para a concentração de extrato vegetal e 3 horas para o tempo de coloração de forma a otimizar o processo de coloração com o substrato de mimosa.

O valor de K/S para os valores gerados deveria ser igual a 83,2 com um desvio de 1,67 e o valor de K/S obtido foi de 97,7, não se encontrando portanto dentro do intervalo previsto pelo *software*, logo este modelo não é considerado estatisticamente válido. Ou seja, o modelo desenvolvido pelo *software* não ajusta fidedignamente os valores experimentais gerados, tendo em conta os primeiros resultados medidos e introduzidos no sistema.

5.2.2 Atividade antioxidante

A diminuição da absorvância das amostras que contém extratos vegetais ou do têxtil funcionalizado em contacto com ABTS^{••} foi correlacionada com um controlo.

A solução de ABTS^{••} apresentou uma cor azul turquesa inicialmente quando diluída com tampão fosfato e em contacto com a amostra ou o têxtil funcional foi perdendo cor e consequentemente, diminui a sua absorvância. De modo a reduzir o intervalo de erros associados a este tipo de medição, e por se tratar de uma solução com radicais em formação, estabeleceu-se matematicamente uma regressão linear de forma a relacionar a perda de absorvância da solução de ABTS^{••} diluída ao longo das medições (i.e. curva de calibração).

Após 30 minutos de contacto, a capacidade de eliminação do radical ABTS^{•+}, i.e. a atividade antioxidante da amostra, foi calculada através da equação (5), onde A_{controlo} é a concentração inicial de ABTS^{•+} e A_{amostra} é a absorvância da concentração restante de ABTS^{•+} na solução da amostra de extrato.

$$\text{Atividade antioxidante (\%)} = \left(\frac{A_{\text{controlo}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{controlo}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Nem todos os provetes funcionalizados foram avaliados em termos de atividade antioxidante, apenas se escolheu dois extratos vegetais para realizar a prova de conceito, a mimosa e a casca de cebola. A escolha destes dois extratos deveu-se ao facto de ambos apresentarem bons resultados de coloração em meio neutro, evitando assim custos associados à adição de compostos para alteração de pH, por exemplo, e porque a casca de cebola é um subproduto que pode ser utilizado para processos de biocoloração com resultados promissores. Do mesmo modo, apenas se caracterizou alguns têxteis funcionalizados, escolheu-se alguns dos substratos que apresentaram os melhores resultados em termos de cor. Os extratos escolhidos foram o malmequer-bravo (algodão pré-tratado com alúmen e algodão com adição de 10 g/L de alúmen à solução corada), cebola (algodão) e mimosa (algodão, lã, jersey, lyocell e algodão cationizado). Nesta fase inicial, pretendeu-se realizar um *screening* para perceber se é viável investir nestes substratos e nos extratos selecionados.

Na tabela 7 apresenta-se os valores de atividade antioxidante para os provetes coloridos com malmequer-bravo.

Tabela 7 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com malmequer-bravo

Provetes	Atividade antioxidante (%)
CO_Alúmen A após coloração	87,7
CO_Alúmen A após 5 lavagens	87,5
CO_Alúmen A após exposição à luz	81,5
CO_Alúmen B após coloração	87,1
CO_Alúmen B após 5 lavagens	81,8
CO_Alúmen B após exposição à luz	75,8

O provete de algodão pré-tratado com alúmen e o provete sem pré-tratamento mas que foi auxiliado na coloração com o mordente alúmen, apresentaram uma boa atividade antioxidante, valores próximos de 87 %. No entanto, a percentagem de atividade antioxidante no provete funcionalizado com alúmen é maior e mais sólida às lavagens e exposição solar comparativamente com o provete

de algodão em que o alúmen é adicionado durante o processo de esgotamento. Com esta avaliação final, verifica-se que embora a adição de alúmen durante o processo de coloração favoreceu mais a cor no têxtil em comparação com o provete pré-tratado com alúmen, este último favoreceu mais a atividade antioxidante do têxtil funcionalizado desenvolvido.

De acordo com Stich e seus colaboradores (1997), o malmequer-bravo tem na sua composição o flavonóide quercetina que possui propriedades antioxidantes logo seria expectável que o valor de atividade antioxidante nos têxteis coloridos com esta planta possuissem um valor elevado de atividade antioxidante.

Na tabela 8 apresenta-se nos valores de atividade antioxidante dos provetes seleccionados coloridos com mimosa.

Tabela 8 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com mimosa

Provetes	Atividade antioxidante (%)
Algodão após coloração	87,9
Algodão após 5 lavagens	64,1
Algodão após exposição à luz	85,3
CO_Cationização após coloração	85,3
CO_Cationização após 5 lavagens	80,3
CO_Cationização após exposição à luz	78,4
Lã após coloração	24,5
Lã após 5 lavagens	9,7
Lã após exposição à luz	4,3
Jersey após coloração	91,2
Jersey após 5 lavagens	86,7
Jersey após exposição à luz	86,4
Lyocell após coloração	85,2
Lyocell após 5 lavagens	73,6
Lyocell após exposição à luz	81,9

À semelhança dos têxteis coloridos com malmequer-bravo, também os coloridos com mimosa apresentaram valores elevados de atividade antioxidante. Esses valores devem-se ao facto da planta mimosa ter na sua composição taninos, responsáveis pelo corante castanho e que possuem propriedades antioxidantes. É impossível aferir que mais compostos presentes nos extratos vegetais utilizados possam serem responsáveis pela atividade antioxidante, uma vez que este projeto não contemplou uma análise estrutural de cada um.

A lã foi o substrato têxtil que apresentou piores resultados, possuindo apenas 24,5 % de atividade antioxidante. Quando o substrato foi exposto à luz e lavado 5 vezes, esta percentagem desceu para 4,3 e 9,72 %, respetivamente. Pelo contrário, o jersey foi o provete que deteve a maior percentagem de atividade antioxidante depois da funcionalização. Analisando todos os provetes, os valores de atividade antioxidante diminuíram quando expostos às principais condicionantes do ciclo de vida têxtil. De um modo geral, perdeu-se mais atividade antioxidante quando se lavou o provete com o Diadadin UN do que quando se expõe o provete à luz.

No caso dos têxteis funcionalizados com casca de cebola, apenas se determinou a atividade antioxidantes do algodão após coloração, tendo-se obtido um valor de atividade antioxidante de 89 %. Este valor poderá ser justificado pela presença de quercetina na composição das cascas de cebola, que conferem propriedades antioxidantes (Block, 2010).

Com a mesma finalidade da sua aplicação no processo de coloração, usou-se a metodologia do desenho experimental para a atividade antioxidante. Com este procedimento, tentou-se perceber se os valores de concentração e tempo de coloração fixados inicialmente, apesar de não se terem ajustado à obtenção de cor nos têxteis, poderia otimizar a atividade antioxidante neles.

O conjunto dos 7 ensaios gerados aleatoriamente pelo *software* apresentam-se na tabela 9 com o respetivo valor da variável de resposta. O extrato vegetal utilizado foi também a mimosa.

Tabela 9 - Conjunto de ensaios gerados pela metodologia de desenho experimental e os respetivos valores de atividade antioxidante obtidos

Ordem de ensaios	Fator 1 Concentração (g/L)	Fator 2 Tempo (h)	Variável de resposta Atividade antioxidante (%)
1	50	1	94,4
2	10	3	85,2
3	50	3	93,8
4	30	2	91,8
5	30	2	90,8
6	10	1	86,6
7	30	2	88,1

Os valores do ensaio de confirmação, à semelhança do desenho experimental realizado para otimizar a cor, foram de 23,65 g/L para a concentração de extrato vegetal e 3 horas para o tempo de coloração, onde o valor da variável de resposta deveria assumir uma percentagem de atividade antioxidante de 88,1 % com um desvio de 11,44 %. O valor obtido foi de 82,7 %, logo o valor de

atividade antioxidante previsto pela análise DOE foi considerado válido, logo este modelo é estatisticamente válido para a otimização da atividade antioxidante. Ou seja, o modelo desenvolvido pelo software conseguiu prever um valor de atividade antioxidante (em percentagem) para os parâmetros iniciais fixados.

5.3 Testes de corneometria

Para a realização das provas de conceito dos testes de corneometria, selecionou-se o extrato de mimosa e o de casca de cebolas para funcionalização dos provetes a utilizar na prova. A escolha deveu-se ao facto de ambos os extratos apresentarem valores de atividade antioxidante elevados, e porque conseguiu-se bons resultados de coloração/funcionalização em meio neutro sem adição de qualquer reagente adicional, sendo que a casca de cebola em particular é um subproduto.

Os testes de corneometria, como já referido, consistiram na avaliação do potencial irritante através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após contacto com o provete funcionalizado.

Os ensaios de aplicação única sob oclusão são amplamente utilizados na caracterização do potencial irritante cutâneo de variados materiais. O sulfato de laurilo e sódio (SLS) é frequentemente utilizado como controlo positivo, em virtude do seu reconhecido potencial irritante (Tupker *et al.*, 1997). É reconhecido que medições *in vivo* das taxas de perda de água transepidérmica podem ser usadas para monitorizar, de modo não invasivo, as alterações na função barreira do estrato córneo (camada mais externa da pele). Em pele normal e saudável, a barreira é efetiva e as taxas de perda de água transepidérmica são tipicamente baixas. Se a barreira não estiver totalmente funcional devido a processos tóxicos e patológicos ou à deterioração por agentes físicos ou químicos, haverá um aumento diretamente relacionado com essas alterações.

Na figura 55 apresentam-se os resultados obtidos para a determinação da perda de água transepidérmica (TEWL). Os resultados encontram-se expressos em termos da variação média de TEWL (em $\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) durante o período de contacto, para os 6 voluntários envolvidos no estudo ($\text{TEWL}_{\text{final}} - \text{TEWL}_{\text{basal}}$).

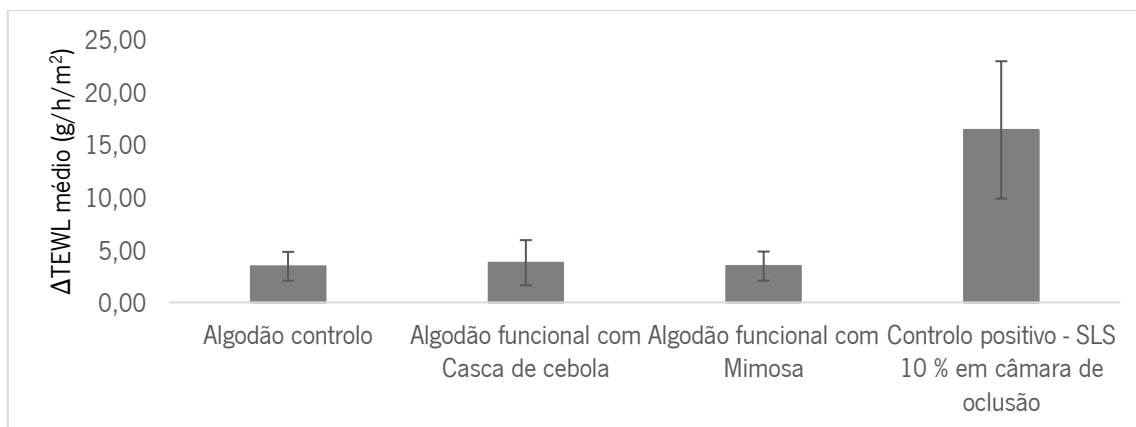


Figura 55 - Representação gráfica da variação média de TEWL em função dos materiais testados.

Verificou-se que as variações positivas indicam que ocorreu um aumento de TEWL, que por sua vez representa uma deterioração da função barreira da pele, ou seja a função barreira da pele foi afetada pelos materiais testados no caso do controlo positivo (10 % SLS). Este resultado era esperado, dado o poder irritante do composto em estudo, no entanto nas amostras de algodão funcionalizado não se observou diferenças significativas entre nenhuma das amostras testadas.

Analisando os resultados da figura 55, foi possível observar de indivíduo para indivíduo, uma variabilidade significativa do comportamento da pele à aplicação das amostras e controlos referidos, o que resulta em valores médios dos parâmetros em estudo com desvios padrões associados relativamente elevados. A análise de significância dos resultados obtidos neste estudo encontra-se no anexo VI. Foi utilizada a ANOVA - fator único, considerando que os diferentes materiais testados representam a origem de variação entre resultados. A análise ANOVA detetou uma significância estatística associada aos materiais testados como origem de variação para o parâmetro de TEWL, com um grau de confiança de 95 %.

Para concluir sobre a significância estatística das diferenças entre resultados dos provetes funcionalizados e do controlo positivo, que representa um potencial irritante, procedeu-se à comparação de resultados recorrendo a uma análise *t* de *student*. Verificou-se que existem diferenças significativas entre os resultados obtidos para o controlo positivo, mas não para os provetes e portanto, o estudo realizado permitiu concluir que os provetes não originaram alterações na função barreira do estrato córneo da pele, uma vez que se verificou a diminuição dos valores de TEWL após contacto. O controlo positivo, tal como previsto, originou alterações na função barreira da pele, uma vez que aumentou significativamente os valores de TEWL em relação aos provetes funcionalizados. É de realçar que todos os voluntários envolvidos no estudo apresentaram valores basais de TEWL compreendidos entre 4 e 11 g·h⁻¹·m⁻², o que indica um estado saudável ou

muito saudável da pele, pelo que esta conclusão só poderá aplicar-se nesta condição de estado de saúde da pele.

5.4 Avaliação da libertação de propriedade antioxidante para o suor

Uma vez que os resultados do *screening* inicial da avaliação da atividade antioxidante nos têxteis desenvolvidos foram positivos e não se verificou irritação em contacto com a pele, procedeu-se à realização de testes de avaliação da libertação de propriedade antioxidante dos têxteis para o suor. O suor foi usado para simular em solução a difusão de compostos antioxidantes na superfície da pele, de modo a avaliar a sua viabilização futura na pele. Para tal realizou-se réplicas dos ensaios e o desvio das medições de absorvância medidas foram inferiores a 0,02, sendo esses valores posteriormente usados para a determinação da atividade antioxidante segundo a equação 5.

Para estes ensaios utilizou-se malha de algodão colorida com mimosa e com cebola. Determinou-se a atividade antioxidante dos têxteis funcionalizados com mimosa e cebola após 20 horas e 7 dias de contacto com as soluções de suor.

Os valores de atividade antioxidante dos provetes funcionalizados após contacto com o suor são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Valores de atividade antioxidante dos provetes coloridos com mimosa e casca de cebola em contacto com o suor

Proвете funcionalizado	Atividade antioxidante (%)	
	<i>t=20 horas</i>	<i>t=7 dias</i>
CO colorido com casca de cebola - suor ácido	91,7	94,2
CO colorido com casca de cebola - suor alcalino	94,9	92,6
CO colorido com mimosa – suor ácido	92,8	92,6
CO colorido com mimosa – suor alcalino	91,8	93,9

À exceção da amostra de algodão colorido com casca de cebola em contacto com o suor alcalino, a atividade antioxidante dos têxteis funcionalizados aumenta ao longo do tempo em contacto com o suor. Estes resultados não eram esperados, uma vez que era expetável que existisse uma difusão gradual, ou seja, que os compostos ativos antioxidantes presentes no têxtil fossem transferidos para o suor (através das soluções) ao longo do tempo, havendo uma diminuição do potencial antioxidante nos provetes funcionalizados.

Estes resultados podem dever-se à existência de algum equilíbrio entre os compostos antioxidantes presentes no têxtil e as soluções de suor, ou seja, os compostos têm maior afinidade para com a superfície do têxtil do que para a solução. Por outro lado, a metodologia utilizada nestes ensaios é muito simplista e não tem em consideração todos os parâmetros que poderão afetar as medições. Embora não fosse este o âmbito dos ensaios, o facto de este tipo de resultados mostrar um aumento de atividade antioxidante, quando em contacto com meios de diferente pH, pode indicar que efetivamente a solidez destes têxteis funcionalizados é elevada.

6. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPETIVAS FUTURAS

O objetivo principal deste projeto foi conseguido e com resultados promissores, nomeadamente o desenvolvimento de processos de coloração/funcionalização ecológicos para obtenção de substratos têxteis com cores intensas e sólidas, e com potencial antioxidante, o desenvolvimento de uma paleta de cores através de compostos extraídos de plantas e ainda, o estabelecimento de uma técnica expedita para avaliação da atividade antioxidante nos têxteis funcionalizados.

Os extratos vegetais com maior potencial de coloração e atividade antioxidante foram o malmequer-bravo, a casca de cebola, o castanheiro e a mimosa, traduzindo-se em resultados positivos em termos de cor e atividade antioxidante. Em contrapartida, o açafraão e a beterraba apresentaram tons intensos de cor, mas que em contacto com a luz, desvaneceram significativamente.

Os métodos de modificação química e física das superfícies têxteis realizados previamente ao processo de coloração favoreceram de um modo geral o processo de coloração, contribuindo para cores mais intensas e sólidas.

A alteração de pH do meio de extração para ácido ou alcalino não favoreceu de forma significativa a coloração, à exceção do extrato de castanheiro. O ácido e a base com melhores resultados foram o ácido acético e o carbonato de sódio.

Verificou-se que quanto maior a concentração de extrato utilizado, mais intensa e sólida é a cor após coloração, sendo que um valor de 50 g/L é o suficiente para obter bons resultados.

No caso da menta e do castanheiro, constatou-se que após os 15 minutos de infusão simples para extração de cor, durante as 2 horas do processo de coloração a 40 °C, é possível extrair ainda mais cor.

Na coloração à escala laboratorial, o resultado que mais se destacou em termos de força colorística foi o algodão colorido com malmequer-bravo e com adição de 10 g/L de alúmen durante o esgotamento, apresentando um valor de K/S próximo de 15,6.

A utilização de compostos mordentes, em particular o alúmen, antes e durante o processo de coloração, mostrou que o processo é mais eficiente quando o composto mordente é aplicado durante o processo, apresentando piores resultados quando usado como pré-tratamento.

O método estabelecido para determinação da atividade antioxidante mostrou-se adequado e válido para o tipo de medição em estudo, obtendo-se resultados muito positivos na maioria dos casos.

Tendo em consideração os resultados obtidos ao longo deste projeto, sugere-se como trabalho futuro:

- 1- Estudar o processo de coloração à escala semi-industrial. As condições a estudar deverão ser o tempo de esgotamento, a força da cor das amostras e a uniformidade da cor no têxtil.
- 2- Testar o processo de coloração com açafrão e beterraba utilizando outros compostos mordentes para além dos já utilizados e avaliar a solidez e a uniformidade da cor no têxtil.
- 3- Realizar mais ciclos de lavagens para averiguar se a solidez da cor e atividade antioxidante se mantém ao longo do ciclo de vida dos produtos coloridos.
- 4- Testar o processo de coloração com outras enzimas oxidoreductases a fim de se verificar se há geração de cor com uma enzima diferente da lacase.
- 5- Testar o efeito de um agente ligante diferente do glioxal no processo de coloração/funcionalização.
- 6- Realizar um novo planeamento de experiências DOE, repetindo as medições e ensaios ou réplicas de modo averiguar se o modelo desenvolvido pelo software ajusta-se aos valores de concentração e tempo de coloração fixados inicialmente.
- 7- Repetir ensaios de avaliação da libertação de compostos ativos antioxidantes para o suor, de modo averiguar se não existe efetivamente difusão de propriedade antioxidante para o suor através das soluções. Adicionalmente, realizar outro tipo de teste *in vitro* para avaliar a cinética de penetração de algum composto ativo a partir do têxtil funcional para a pele, e só posteriormente monitorizar em humanos. Tendo em conta que pelo menos o poder irritativo dos têxteis desenvolvidos já foi despistado pelos testes de corneometria, sugere-se a utilização de células de difusão de Franz com recurso a pele de porco. Caso não se verifique a libertação dos compostos antioxidantes do têxtil mesmo com recurso às células de difusão de Franz, poderá ser necessário um veículo de entrega, que responda a estímulos específicos como temperatura, humidade ou pH. Para tal, recomenda-se a longo prazo a utilização de compostos de inclusão/encapsulamento que para além de suportarem os compostos ativos, estabeleçam uma ligação covalente com o têxtil.

BIBLIOGRAFIA

- Araújo, M. & Castro, E. M. (1984). *Manual de Engenharia Têxtil*- volume I e II. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Assis, B. G. & Silva, V. L. (2003). Water sorption capacity and structural characterization of chitosan thin-films processed from different concentrations. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 4, p. 223-228.
- ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. (2015). Consultado a 12 de agosto de 2016. Disponível em: <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=18>
- Bechtold, T., & Mussak, R. (2009). *Handbook of Natural Colorants*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Block, E. (2010). Garlic and Other Alliums: The Lore and the Science Royal Society of Chemistry
- Broadbent, Arthur D. (2001). *Basic Principles of Textile Coloration*. Canada: Society of Dyers and Colourists.
- Bunsell, A. R. (2009). *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*. Oxford: Woodhead Publishing Limited.
- Guarducci, M. (2006). Textile product having particular functional properties for the skin and process for the preparation thereof, Pipparelli & Partners, US 2006/106546.
- Cabral, J.; Gama, M. & Aires-Barros, M. R. (2003). *Engenharia Enzimática*. LIDEL - Edições Técnicas.
- Cavaco-Paulo A. & Gubitz, G.M. (2003). *Textile processing with enzymes*. Cambridge, England: WoodHead Publishing Limited.
- Cavaco-Paulo, A.; Araújo, R. & Casal, M. (2008). Application of enzymes for textile fibres processing. *Biocatalysis and Biotransformation*, September-October 2008; 26(5): 332-349.
- CEV – Consultores em Engenharia do Valor. (2008). A desmistificação do planeamento de experiências.
- CITEVE (2012a), Indústria Têxtil e do Vestuário: Roadmap para a inovação 2012 >>2020.
- CITEVE (2012b). Guia de boas práticas para a eficiência energética no Setor Têxtil e do Vestuário.
- Cose +. Maganize de Costura. Consultado a 11 de agosto de 2016. Disponível em <http://cosemais.pt/2016/03/tipos-de-malhas/>
- Costa, M. R. (1992). *Las Fibras Textiles y Su Tintura*.
- Courage + Khazaka electronic GmbH. Consultado em 30 de agosto de 2016. Disponível em <http://www.courage-khazaka.de/index.php/en/products/scientific/139-tewameter>
- Fan, Q. (2005). *Chemical testing of textiles*. Cambridge, England: WoodHead Publishing Limited.
- Fletcher, K. (2008). *Sustainable Fashion and Textiles: Design Journeys*. 1th ed. London: Routledge.
- Fullerton, A., Fischer, T., Lahti, A., Wilhelm, K.P., Takiwaki, H., & Serup, J. (1996). Guidelines for measurement skin colour and erythema A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis. *Contact Dermatitis*, 35(1), 1–10.
- Gomes, P.G.; Santos, F.; Carvalho, M. & Blattmann, S. (2005). Módulo 1: Tecnologia de confecção - Nível Básico. Centro tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal.

Gómez-Ruiz, J. A.; Leake, D. & Ames, J. M. (2007). In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 55, n. 17, p. 6962-6969.

Guaratini, C. C. I. & Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, 23 (1), 71-78.

Günay, Melih (2013). *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech.

Gupta, D. & Haile, A. (2007). Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan, *Carbohydrate Polymers*. 69, 164–171.

Hauser, Peter J. (2011). *Textile Dyeing*. InTech.

Ingamells, Wilfred (1993). *Colour for textiles - A user's handbook*. Cardiff, UK: Society of Dyers and Colourists.

Stich, K.; Halbwirth, H.; Wurst, F. & Forkmann, G. (1997). UDP-Glucose: Flavonol 7-O-glucosyltransferase Activity in Flower Extracts of *Chrysanthemum segetum*. *Z. Naturforsch.* 52c, 153-158.

Kim, S.; Moldes, D. & Cavaco-Paulo, A. (2007). Laccases for enzymatic colouration of unbleached cotton. *Enzyme Microbial Technol* 40:1788-1793.

Kumbasar, E. (2011). *Natural dyes*. Rijeka: InTech.

Lichtenthaler, H. K. (1999). The 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate pathway of isoprenoid biosynthesis in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 50, p. 47-50.

Luz, P. S. S. (2010). Solubilidade de um Corante Azo. Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Mak, C.; Yuen, C.; Ku, S. & Kan, C. (2006). Low-temperature plasma treatment of Tencel. *The Journal of The Textile Institute*, 97, 533-540.

McKay, D.L. & Blumberg, J.B. (2006). A review of the bioactivity and potential health benefits of peppermint tea (*Mentha piperita* L.) *Phytotherapy Research*, Vol. 20, pp. 619-633.

Mindreades – Performance Textiles. (2016). Consultado a 20 de agosto de 2016. Disponível em <http://themindreaders.blogspot.com/search?updater-max=2009-02-24T22:35:00Z&max-results=30>

Moore, S.B. & Ausley, L.W. (2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production* 2004;12 585–601. DOI: 10.1016/S0959-6526(03)00058-1

Morton, W. & Hearle, J. (2008). *Physical Properties of Textile Fibres*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited.

Nelson, G. (2002). *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (2002) 55-62.

Pinnagoda, J., Tupkek, R. A., Agner, T., & Serup, J. (1990). Guidelines for transepidermal water loss (TEWL) measurement. *Contact Dermatitis*, 22(3), 164–178.

Reddy, S.S.; Kotaiah, B. & Reddy, N.S. (2008). Color pollution control in textile dyeing industry effluents using tannery sludge derived activated carbon. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 2008;22 (3): 369-378. Consultado a 10 de maio de 2016. Disponível em <http://www.ajol.info/index.php/bcse/article/viewFile/61211/49389>

SÁ, M.M. (2008). *Aplicação de β-Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis*. Universidade do Minho.

Shi, H. & Xin, J.H. (2007). *Cosmetic Textiles: Concepts, Application and Prospects, Institute of textiles & clotting*. The Hong Kong Polytechnic University, China.

Shishoo, R. (2007). *Plasma technologies for textiles*. Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute.

Silva, C. (2008). *Introdução ao DOE - Design Of Experiments*. Centro de Nanotecnologia e Materias Técnicos, Funcionais e Inteligentes.

Sinclair, Rose. (2014). *Textiles and Fashion materials, design and technology*. Woodhead Publishing

Tupker, R. A.; Willis, C.; Berardksca, E.; Lee, C. H.; Fartasch, M.; Atinrat, T. & Serup, J. (1997). Guidelines on sodium lauryl sulfate (SLS) exposure tests. *Contact Dermatitis*, 37(2), 53–69.

Tzanov, T.; Silva, C.J.; Zille, A.; Oliveira, J. & Cavaco-Paulo, A. (2003b). Effect of some process parameters in enzymatic dyeing of wool. *Appl Biochem Biotechnol* 111:113.

Tzanov, T.; Silva, C.; Zille, A.; Cavaco-Paulo, A. & Oliveira, J. (2003a). Effect of Some Process Parameters. Guimarães: Human Press Inc.

Vieira, E. L.; Souza, G. & Santos, A. (2010). *Manual de Fisiologia Vegetal*. São Luis: EDUFMA.

Woodings, C. (2001). *Regenerated Cellulose Fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Xin, H. John (2006). *Total Colour Management in Textiles* . Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.

Zille, Andrea (2005). *Laccase Reactions for Textile Applications*. Universidade do Minho.

Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley - VCH, 2ª edição.

Compete 2020. (2016). Consultado a 6 de outubro de 2016. Disponível em http://www.poci-competite2020.pt/noticias/detalhe/Proj38655_ALGO_NATUR

Textime News. (2010). Consultado a 30 de agosto de 2016. Disponível em <http://textimeconsultoria.blogspot.pt/2010/01/1401-roupas-antienvelhecimento-e-que.html>

X-Rite®. *A Guide to Understanding Color Communication – Incorporated*. (2007). Consultado a 28 de agosto de 2016. Disponível em http://www.xrite.com/documents/literature/en/L10001_Understand_Color_en.pdf.

Jardim Botânico UTAD. (2016). Consultado a 15 de agosto. Disponível em <http://jb.utad.pt/>

Flora-on. (2016). Consultado a 15 de agosto de 2016. Disponível em <http://flora-on.pt/>

ANEXO I – ETAPAS DE OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE COLORAÇÃO/FUNCIONALIZAÇÃO

A figura A1 exemplifica o processo de filtração das soluções-mãe coradas.



Figura A 1 - Exemplificação do processo de filtração das soluções coradas.

I.1 Extratos utilizados para colorir algodão com e sem tratamento prévio

Os extratos utilizados neste passo estão indicados na tabela A1 juntamente com as respectivas concentrações usadas e os substratos a colorir.

Tabela A1 - Extratos vegetais utilizados para colorir algodão com e sem tratamento prévio

Extrato vegetal	Concentração (g/L)	Substrato têxtil a colorir
Açafrão e beterraba	25	<ul style="list-style-type: none">• Algodão sem tratamento• Algodão tratado por cationização• Algodão tratado por caustificação
Urtiga	50	<ul style="list-style-type: none">• Algodão sem tratamento• Algodão tratado por cationização• Algodão tratado por caustificação• Algodão tratado com alúmen e quitosano
Casca de cebola	50	<ul style="list-style-type: none">• Algodão sem tratamento• Algodão tratado por cationização• Algodão tratado por caustificação• Algodão tratado com alúmen e quitosano

Para além dos extratos mencionados na tabela A1, preparou-se também uma infusão com 50 g/L de gengibre, contudo não foi possível extrair cor.

I.2. Repetição de ensaios de coloração à escala laboratorial

Na figura A2 está representado o equipamento utilizado para o processo de coloração à escala laboratorial.



Figura A2 - Equipamento Mathis Labomat de 24 copos.

ANEXO II – VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

II.2 Construção da curva de calibração da cisteína

Para a construção da curva de calibração, preparou-se, primeiramente, uma solução-mãe de 0,22 g/L de cisteína. Dessa solução adicionou-se gradualmente diferentes volumes a 3 mL de solução de ABTS diluída com 0,1 mol/L de tampão fosfato (pH=7,4). Após 30 minutos, leu-se a absorvância no espectrofotômetro UV-vis a 734 nm. A absorvância da solução de ABTS no início das medições era de 0,820. Com os valores lidos, calculou-se a concentração final de cisteína em cada amostra que continha ABTS e traçou-se a curva de calibração.

Na figura A3 está representada a curva de calibração para a validação do método de determinação da atividade antioxidante.

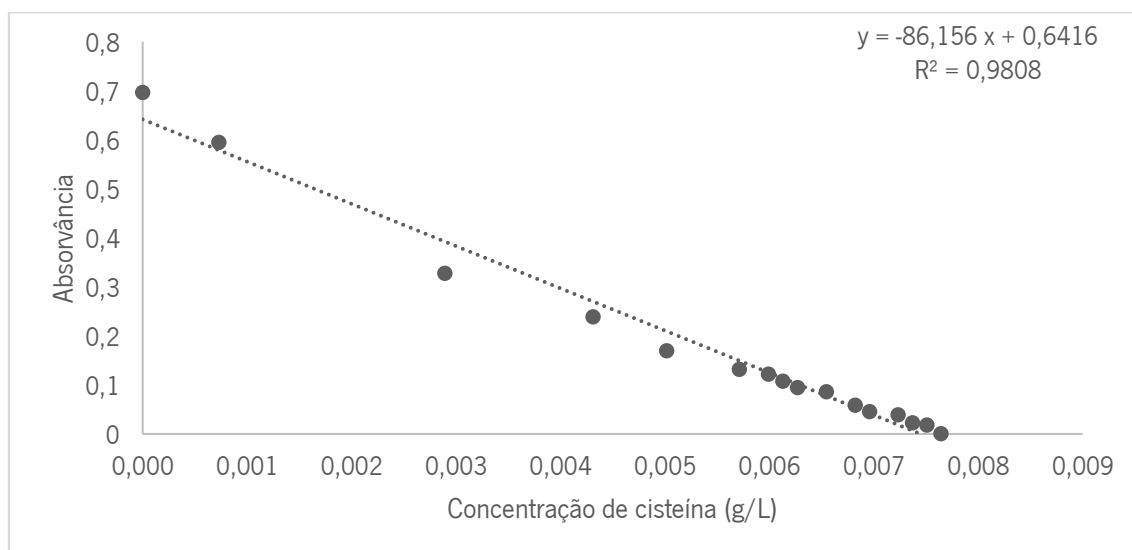


Figura A3 - Curva de calibração da cisteína.

ANEXO III – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DAS COORDENADAS DE COR DOS SUBSTRATOS COLORIDOS À ESCALA MICRO-LABORATORIAL

Nas tabelas que se seguem apresenta-se as coordenadas de cor, L^* , a^* , b^* , os valores de delta (ΔL^* , Δa^* , Δb^*), a percentagem de refletência mínima (%R) para um comprimento de onda de 400 nm, a variação de cor ΔE^* e a força colorística (K/S) dos substratos coloridos com os diferentes extratos vegetais à escala micro laboratorial. Foram realizadas medições após coloração, após exposição à luz de 48 horas e após lavagem com Diadavin UN.

A tabela A2 apresenta os valores dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro.

Tabela A2 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	84.87	-1.75	25.42	19.74	1.63	-	-	-	-
	Após exposição à luz	85.11	-1.78	24.01	21.66	1.42	0.24	-0.03	-1.41	1.43
	Após lavagem	84.93	-1.09	23.87	25.71	1.07	0.06	0.66	-1.55	1.69
CO_Alúmen A	Após coloração	83.65	0.27	24.55	29.1	0.86	-	-	-	-
	Após exposição à luz	84.45	0.28	21.93	33.09	0.68	0.8	0.01	-2.62	2.74
	Após lavagem	82.13	1.24	25.83	28.48	0.90	-1.52	0.97	1.28	2.21
CO_Quitosano	Após coloração	79.29	-0.17	32.75	9.61	4.25	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.32	0.4	30.95	10.75	3.70	0.03	0.57	-1.8	1.89
	Após lavagem	75.92	2.32	32.43	12.03	3.22	-3.37	2.49	-0.32	4.20
CO_Cationização	Após coloração	79.11	-0.02	43.22	6.7	6.50	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.67	-0.07	36.49	7.78	5.47	0.56	-0.05	-6.73	6.75
	Após lavagem	77.21	0.85	41.05	7.92	5.35	-1.9	0.87	-2.17	3.01
CO_Caustificação	Após coloração	79.69	5.17	47.07	11.97	3.24	-	-	-	-
	Após exposição à luz	78.86	5.38	42.67	13.68	2.72	-0.83	0.21	-4.4	4.48
	Após lavagem	78.16	6.88	46.72	12.86	2.95	-1.53	1.71	-0.35	2.32
CO_Plasma N ₂	Após coloração	84.64	-1.66	24.99	18.49	1.80	-	-	-	-
	Após exposição à luz	85.08	-1.59	23.25	22.19	1.36	0.44	0.07	-1.74	1.80
	Após lavagem	84.71	-0.56	23.92	25.93	1.06	0.07	1.1	-1.07	1.54
CO_Plasma O ₂	Após coloração	84.06	-1.6	25.07	17.26	1.98	-	-	-	-
	Após exposição à luz	84.13	-1.7	25.09	18.1	1.85	0.07	-0.1	0.02	0.12
	Após lavagem	83.41	-0.59	24.64	22.23	1.36	-0.65	1.01	-0.43	1.28
CO_Plasma Corona	Após coloração	83.47	-1.69	25.66	16.43	2.13	-	-	-	-

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Após exposição à luz	83.84	-1.79	24.95	17.5	1.94	0.37	-0.1	-0.71	0.81
	Após lavagem	83.39	-0.87	24.56	20.97	1.49	-0.08	0.82	-1.1	1.37
Lyocell	Após coloração	79.35	0.67	33.4	13.47	2.78	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.19	0.46	33.55	13.23	2.85	-0.16	-0.21	0.15	0.30
	Após lavagem	80.35	1.05	31.24	17.58	1.93	1	0.38	-2.16	2.41
CO/Ly	Após coloração	82.06	-1.57	33.29	12.84	2.96	-	-	-	-
	Após exposição à luz	82.32	-1.96	33.34	12.64	3.02	0.26	-0.39	0.05	0.47
	Após lavagem	81.26	-0.51	31.62	15.03	2.40	-0.8	1.06	-1.67	2.13
Lã	Após coloração	79.97	-2.67	40.08	5.65	7.88	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.53	-2.04	37.5	6.26	7.02	-0.44	0.63	-2.58	2.69
	Após lavagem	78.55	-1.13	42.52	6.15	7.16	-1.42	1.54	2.44	3.22
Felpa	Após coloração	75.18	-0.94	23.62	13.55	2.76	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.99	-0.56	22.22	14.55	2.51	-0.19	0.38	-1.4	1.46
	Após lavagem	73.45	-0.56	25.48	12.69	3.00	-1.73	0.38	1.86	2.57
Jersey	Após coloração	77.42	-1.52	35.9	6.82	6.37	-	-	-	-
	Após exposição à luz	77.49	-1.7	36.63	6.29	6.98	0.07	-0.18	0.73	0.76
	Após lavagem	76.7	-1.07	36.81	6.71	6.49	-0.72	0.45	0.91	1.24

Na tabela A3 são apresentados os valores dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio ácido.

Tabela A3 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	83.9	-2.5	28.07	14.68	2.48	-	-	-	-
	Após exposição à luz	84.51	-2.89	26.99	15	2.41	0.61	-0.39	-1.08	1.30
	Após lavagem	83.04	-1.7	25.71	19.27	1.69	-0.86	0.8	-2.36	2.64
CO_Alúmen A	Após coloração	84.15	-2.78	27.11	14.42	2.54	-	-	-	-
	Após exposição à luz	83.71	-2.11	25.43	17.48	1.95	-0.44	0.67	-1.68	1.86
	Após lavagem	83.51	-1.77	25.12	20.21	1.58	-0.64	1.01	-1.99	2.32
CO_Quitano	Após coloração	80.97	-1.14	32.41	10.11	4.00	-	-	-	-
	Após exposição à luz	80.39	-0.51	30.25	11.27	3.49	-0.58	0.63	-2.16	2.32
	Após lavagem	78.65	0.92	29.58	14.19	2.59	-2.32	2.06	-2.83	4.20
CO_Cationização	Após coloração	81.54	-1.25	39.75	8.71	4.78	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.9	-0.29	38.6	8.85	4.69	-1.64	0.96	-1.15	2.22
	Após lavagem	78.45	1.06	39.09	10.35	3.88	-3.09	2.31	-0.66	3.91
CO_Caustificação	Após coloração	81.36	1.24	42.77	11.63	3.36	-	-	-	-
	Após exposição à luz	81.51	0.97	40.39	12.24	3.15	0.15	-0.27	-2.38	2.40
	Após lavagem	79.97	2.51	39.49	14.13	2.61	-1.39	1.27	-3.28	3.78
CO_Plasma N₂	Após coloração	84.32	-2.97	27.61	13.5	2.77	-	-	-	-
	Após exposição à luz	84.26	-2.9	27.36	13.98	2.65	-0.06	0.07	-0.25	0.27
	Após lavagem	83.09	-1.51	26.49	19.72	1.63	-1.23	1.46	-1.12	2.21
CO_Plasma O₂	Após coloração	83.45	-2.12	26.48	15.11	2.38	-	-	-	-
	Após exposição à luz	83.37	-1.77	25.94	17.55	1.94	-0.08	0.35	-0.54	0.65
	Após lavagem	83.35	-1.66	24.78	19.56	1.65	-0.1	0.46	-1.7	1.76
CO_Plasma Corona	Após coloração	84.86	-3.02	27.22	14.68	2.48	-	-	-	-
	Após exposição à luz	84.42	-2.57	26.57	16.9	2.04	-0.44	0.45	-0.65	0.90
	Após lavagem	83.58	-2.1	25.03	18.94	1.73	-1.28	0.92	-2.19	2.70

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Lyocell	Após coloração	84.7	-5.36	38.8	8.44	4.97	-	-	-	-
	Após exposição à luz	83.01	-4.06	38.84	8.58	4.87	-1.69	1.3	0.04	2.13
	Após lavagem	79.39	-1.58	37.04	10.22	3.94	-5.31	3.78	-1.76	6.75
CO/Ly	Após coloração	85.11	-4.16	33.01	12.2	3.16	-	-	-	-
	Após exposição à luz	85.34	-4.3	32.64	12.41	3.09	0.23	-0.14	-0.37	0.46
	Após lavagem	81.67	-1.92	31.19	13.83	2.68	-3.44	2.24	-1.82	4.49
Lã	Após coloração	80.21	-3.39	36.91	4.27	10.73	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.51	-2.92	35.23	4.23	10.84	-0.7	0.47	-1.68	1.88
	Após lavagem	79.29	-2.87	39.68	4.45	10.26	-0.92	0.52	2.77	2.96
Felpa	Após coloração	75.06	-2.26	24.22	7.14	6.04	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74	-1.88	24.45	7.12	6.06	-1.06	0.38	0.23	1.15
	Após lavagem	73.57	-2.04	26.03	6.57	6.64	-1.49	0.22	1.81	2.35
Jersey	Após coloração	79.7	-2.68	33.69	6.01	7.35	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.23	-2.66	34.02	5.96	7.42	-0.47	0.02	0.33	0.57
	Após lavagem	79.13	-2.32	35.64	5.89	7.52	-0.57	0.36	1.95	2.06

Na tabela A4 encontra-se os valores relativos à coloração com mimosa em meio neutro.

Tabela A4 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	69.14	6.51	10.93	26.55	1.02	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.29	6.81	13.41	24.43	1.17	0.15	0.3	2.48	2.50
	Após lavagem	69.13	6.13	10.22	27.42	0.96	-0.01	-0.38	-0.71	0.81
CO_Alúmen A	Após coloração	68.05	6.74	11	26.09	1.05	-	-	-	-
	Após exposição à luz	80.39	-0.51	30.25	11.27	3.49	12.34	-7.25	19.25	23.99
	Após lavagem	78.65	0.92	29.58	14.19	2.59	10.6	-5.82	18.58	22.17

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Quitosano	Após coloração	66.88	5.75	10.24	24.62	1.15	-	-	-	-
	Após exposição à luz	65.39	6.32	12.78	21.32	1.45	-1.49	0.57	2.54	3.00
	Após lavagem	64.93	5.96	9.71	23.42	1.25	-1.95	0.21	-0.53	2.03
CO_Cationização	Após coloração	61.92	8.07	13.48	18.19	1.84	-	-	-	-
	Após exposição à luz	62.42	8.46	16.28	16.82	2.06	0.5	0.39	2.8	2.87
	Após lavagem	58.92	7.34	12.47	16.32	2.15	-3	-0.73	-1.01	3.25
CO_Caustificação	Após coloração	69.08	7.29	12.6	25.52	1.09	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.19	7.42	14.54	23.84	1.22	0.11	0.13	1.94	1.95
	Após lavagem	68.56	6.84	11.56	25.94	1.06	-0.52	-0.45	-1.04	1.25
CO_Plasma N₂	Após coloração	69.84	6.73	11.63	26.9	5.76	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.43	6.91	13.73	24.53	5.17	-0.41	0.18	2.1	2.15
	Após lavagem	69.37	6.24	10.49	27.44	5.90	-0.47	-0.49	-1.14	1.33
CO_Plasma O₂	Após coloração	68.6	6.7	11.3	25.92	1.06	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.08	7.06	13.85	24.11	1.19	0.48	0.36	2.55	2.62
	Após lavagem	68.84	6.31	10.6	26.87	1.00	0.24	-0.39	-0.7	0.84
CO_Plasma Corona	Após coloração	69.42	6.73	11.58	26.36	1.03	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.81	6.9	13.84	24.65	1.15	0.39	0.17	2.26	2.30
	Após lavagem	68.05	6.41	10.7	25.87	1.06	-1.37	-0.32	-0.88	1.66
Lyocell	Após coloração	62.72	10.43	16.48	17.07	2.01	-	-	-	-
	Após exposição à luz	62.18	11.09	18.41	15.25	2.35	-0.54	0.66	1.93	2.11
	Após lavagem	63.41	9.66	14.83	18.5	1.80	0.69	-0.77	-1.65	1.95
CO/Ly	Após coloração	80.27	4.03	12.44	34.92	0.61	-	-	-	-
	Após exposição à luz	80.43	4.52	14.16	34.26	0.63	0.16	0.49	1.72	1.80
	Após lavagem	79.03	3.92	12.13	35.52	0.59	-1.24	-0.11	-0.31	1.28
Lã	Após coloração	72.38	5.45	17.36	18.76	1.76	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.24	7.06	19.2	16.89	2.04	-3.14	1.61	1.84	3.98

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Felpa	Após lavagem	71.36	5.46	16.68	18.39	1.81	-1.02	0.01	-0.68	1.23
	Após coloração	70.22	3.83	13.36	20.39	1.55	-	-	-	-
	Após exposição à luz	68.89	4.42	13.66	20.66	1.52	-1.33	0.59	0.3	1.49
	Após lavagem	68.78	3.53	12.2	20.39	1.55	-1.44	-0.3	-1.16	1.87
Jersey	Após coloração	63.8	8.03	14.59	18.26	1.83	-	-	-	-
	Após exposição à luz	61.96	9.37	16.18	19.29	1.69	-1.84	1.34	1.59	2.78
	Após lavagem	62.62	8.07	13.35	18.28	1.83	-1.18	0.04	-1.24	1.71

Na tabela A5 estão os valores relativos aos substratos coloridos com mimosa em meio alcalino.

Tabela A5 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio alcalino (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	73.02	7.05	14.43	27.48	0.96	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.41	6.71	15.77	27.48	0.96	1.39	-0.34	1.34	1.96
	Após lavagem	73.03	6.41	13.43	28.46	0.90	0.01	-0.64	-1	1.19
CO_Alúmen A	Após coloração	73.72	7.3	14.86	28.08	0.92	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.14	7.24	16.87	26.4	1.03	0.42	-0.06	2.01	2.05
	Após lavagem	72.23	7.65	15.35	26.23	1.04	-1.49	0.35	0.49	1.61
CO_Quitano	Após coloração	67.42	7.72	14.28	22.4	1.34	-	-	-	-
	Após exposição à luz	68.45	7.85	16.7	21.31	1.45	1.03	0.13	2.42	2.63
	Após lavagem	65.12	8.42	14.69	20.23	1.57	-2.3	0.7	0.41	2.44
CO_Cationização	Após coloração	63.19	6.7	15.11	17.27	1.98	-	-	-	-
	Após exposição à luz	64.45	7.07	17.51	16.87	2.05	1.26	0.37	2.4	2.74
	Após lavagem	62.13	6.07	14.46	16.76	2.07	-1.06	-0.63	-0.65	1.39
CO_Cautifcação	Após coloração	69.26	8.19	15.31	22.95	1.29	-	-	-	-

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Após exposição à luz	69.15	9.19	18.56	20.22	1.57	-0.11	1	3.25	3.40
	Após lavagem	67.51	8.57	15.67	21.06	1.48	-1.75	0.38	0.36	1.83
CO_Plasma N₂	Após coloração	74.34	6.54	13.93	29.23	0.86	-	-	-	-
	Após exposição à luz	75	6.92	16.6	27.43	0.96	0.66	0.38	2.67	2.78
	Após lavagem	74.041	6.53	13.8	29.33	0.85	-0.299	-0.01	-0.13	0.33
CO_Plasma O₂	Após coloração	74.72	6.47	13.8	29.88	0.82	-	-	-	-
	Após exposição à luz	75.06	6.66	16.15	27.88	0.93	0.34	0.19	2.35	2.38
	Após lavagem	74.06	6.22	13.27	29.9	0.82	-0.66	-0.25	-0.53	0.88
CO_Plasma Corona	Após coloração	75.28	6.42	13.73	30.5	0.79	-	-	-	-
	Após exposição à luz	75.78	6.51	16.09	28.59	0.89	0.5	0.09	2.36	2.41
	Após lavagem	74.43	5.95	12.95	30.45	0.79	-0.85	-0.47	-0.78	1.25
Lyocell	Após coloração	79.36	3.56	14.12	30.88	0.77	-	-	-	-
	Após exposição à luz	79.11	4.49	15.62	30.15	0.81	-0.25	0.93	1.5	1.78
	Após lavagem	78.39	3.28	14.31	31.09	0.76	-0.97	-0.28	0.19	1.03
CO/Ly	Após coloração	71.68	8.02	13.9	26.06	1.05	-	-	-	-
	Após exposição à luz	71.89	7.92	14.9	25.34	1.10	0.21	-0.1	1	1.03
	Após lavagem	71.32	7.71	12.35	27.33	0.97	-0.36	-0.31	-1.55	1.62
Lã	Após coloração	58.16	3.2	15.32	11.94	3.25	-	-	-	-
	Após exposição à luz	59.89	3.82	16.92	12.16	3.17	1.73	0.62	1.6	2.44
	Após lavagem	56.99	2.29	14.45	11.55	3.39	-1.17	-0.91	-0.87	1.72
Felpa	Após coloração	69.68	2.86	15	20.87	1.50	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.94	3.64	15.29	21.15	1.47	0.26	0.78	0.29	0.87
	Após lavagem	68.41	2.55	15.1	19.86	1.62	-1.27	-0.31	0.1	1.31
Jersey	Após coloração	60.93	7.14	14.24	15.45	2.31	-	-	-	-
	Após exposição à luz	61.73	8.06	17.69	14.27	2.58	0.8	0.92	3.45	3.66
	Após lavagem	59.84	6.97	14.55	14.35	2.56	-1.09	-0.17	0.31	1.15

A tabela A6 apresenta os valores dos têxteis de algodão coloridos com casca de cebola em meio neutro.

Tabela A6 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	67.82	14.51	23.13	8.14	5.18	-	-	-	-
	Após exposição à luz	70.03	13.72	22.95	8.45	4.96	2.21	-0.79	-0.18	2.35
	Após lavagem	68.14	13.25	26.33	9.16	4.50	0.32	-1.26	3.2	3.45
CO_Alúmen A	Após coloração	69.62	8.73	30.27	8.98	4.61	-	-	-	-
	Após exposição à luz	71.64	8.39	25.97	11.24	3.51	2.02	-0.34	-4.3	4.76
	Após lavagem	69.43	7.92	31.16	9.15	4.51	-0.19	-0.81	0.89	1.22
CO_Quitosano	Após coloração	53.6	17.51	20.54	5.71	7.79	-	-	-	-
	Após exposição à luz	57.1	15.45	20.96	6.85	6.33	3.5	-2.06	0.42	4.08
	Após lavagem	54.6	16.94	21.27	6.74	6.45	1	-0.57	0.73	1.36
CO_Cationização	Após coloração	63.27	22.65	27.18	8.28	5.08	-	-	-	-
	Após exposição à luz	59.52	23.86	28.22	6.85	6.33	-3.75	1.21	1.04	4.08
	Após lavagem	65.22	19.59	24	11.23	3.51	1.95	-3.06	-3.18	4.82
CO_Caustificação	Após coloração	65.05	14.39	37.23	6.68	6.52	-	-	-	-
	Após exposição à luz	67.24	12.53	31.47	8.8	4.73	2.19	-1.86	-5.76	6.44
	Após lavagem	64.77	13.8	37.65	8.19	5.15	-0.28	-0.59	0.42	0.78

Na tabela A7 são apresentados os valores relativos aos substratos coloridos com castanheiro em meio ácido.

Tabela A7 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	71.75	4.87	19.72	18.03	1.86	-	-	-	-
	Após exposição à luz	71.94	4.76	21.12	17.06	2.02	0.19	-0.11	1.4	1.42
	Após lavagem	68.93	5.14	21.39	15.59	2.29	-2.82	0.27	1.67	3.29
CO_Alúmen A	Após coloração	71.96	4.86	19.96	17.93	1.88	-	-	-	-
	Após exposição à luz	72.35	4.78	21.46	16.94	2.04	0.39	-0.08	1.5	1.55
	Após lavagem	70.03	4.87	21.87	15.63	2.28	-1.93	0.01	1.91	2.72
CO_Quitosano	Após coloração	62	4.98	20.28	10.8	3.68	-	-	-	-
	Após exposição à luz	62.65	4.76	20.96	10.84	3.67	0.65	-0.22	0.68	0.97
	Após lavagem	59.87	5.13	20.25	9.99	4.05	-2.13	0.15	-0.03	2.14
CO_Cationização	Após coloração	64.66	5.42	24.55	8.88	4.68	-	-	-	-
	Após exposição à luz	63.76	5.86	26.98	7.6	5.62	-0.9	0.44	2.43	2.63
	Após lavagem	62.96	5.45	24.52	8.34	5.04	-1.7	0.03	-0.03	1.70
CO_Caustificação	Após coloração	72.18	4.72	19.97	17.84	1.89	-	-	-	-
	Após exposição à luz	71.68	4.8	21.83	16.16	2.17	-0.5	0.08	1.86	1.93
	Após lavagem	69.68	4.79	21.75	15.32	2.34	-2.5	0.07	1.78	3.07
CO_Plasma N₂	Após coloração	72.75	4.66	19.35	18.91	3.78	-	-	-	-
	Após exposição à luz	73.67	4.54	20.29	18.91	3.78	0.92	-0.12	0.94	1.32
	Após lavagem	70.72	4.72	20.81	16.94	3.29	-2.03	0.06	1.46	2.50
CO_Plasma O₂	Após coloração	72.82	4.68	19	19.47	1.67	-	-	-	-
	Após exposição à luz	73.21	4.56	20.41	18.5	1.80	0.39	-0.12	1.41	1.47
	Após lavagem	71.5	4.58	19.66	18.65	1.77	-1.32	-0.1	0.66	1.48
CO_Plasma Corona	Após coloração	72.87	4.71	19.26	19.14	1.71	-	-	-	-
	Após exposição à luz	72.68	4.72	19.85	18.47	1.80	-0.19	0.01	0.59	0.62
	Após lavagem	71.16	4.68	20.39	17.7	1.91	-1.71	-0.03	1.13	2.05

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Lyocell	Após coloração	72.24	5.87	21.56	16.11	2.18	-	-	-	-
	Após exposição à luz	71.74	5.95	23.37	14.63	2.49	-0.5	0.08	1.81	1.88
	Após lavagem	72.01	5.5	20.68	17.64	1.92	-0.23	-0.37	-0.88	0.98
CO/Ly	Após coloração	76.91	4.19	18.68	22.58	1.33	-	-	-	-
	Após exposição à luz	76.82	4.13	19.99	21.38	1.45	-0.09	-0.06	1.31	1.31
	Após lavagem	75.7	4.18	18.89	22.58	1.33	-1.21	-0.01	0.21	1.23
Lã	Após coloração	67.86	7.61	32.43	6.59	6.62	-	-	-	-
	Após exposição à luz	65.56	8.14	32.92	5.92	7.48	-2.3	0.53	0.49	2.41
	Após lavagem	68.68	7.61	32.48	6.71	6.49	0.82	0	0.05	0.82
Felpa	Após coloração	69.89	3.93	21.27	12.87	2.95	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.14	4.47	22.48	12.65	3.02	-0.75	0.54	1.21	1.52
	Após lavagem	69.57	4.05	20.97	12.93	2.93	-0.32	0.12	-0.3	0.45
Jersey	Após coloração	66.45	5.91	19.96	12.44	3.08	-	-	-	-
	Após exposição à luz	66.05	5.96	21.19	11.48	3.41	-0.4	0.05	1.23	1.29
	Após lavagem	66.78	5.92	19.7	12.89	2.94	0.33	0.01	-0.26	0.42

Na tabela A8 estão os valores relativos aos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino.

Tabela A8 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino (escala micro-laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	73.04	4.64	19.64	19.99	1.60	-	-	-	-
	Após exposição à luz	73.92	4.29	20.15	20.2	1.58	0.88	-0.35	0.51	1.08
	Após lavagem	73.27	4.46	20.1	20.39	1.55	0.23	-0.18	0.46	0.54
CO_Alúmen A	Após coloração	72.5	4.73	18.95	20.09	1.59	-	-	-	-
	Após exposição à luz	73.24	4.28	19.39	20.16	1.58	0.74	-0.45	0.44	0.97
	Após lavagem	73.78	4.11	18.7	22.08	1.37	1.28	-0.62	-0.25	1.44

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Quitosano	Após coloração	65.07	5.18	20.58	13.63	2.74	-	-	-	-
	Após exposição à luz	65.77	5.2	21.16	13.74	2.71	0.7	0.02	0.58	0.91
	Após lavagem	63.78	5.85	21.38	12.95	2.93	-1.29	0.67	0.8	1.66
CO_Cationização	Após coloração	61.97	6.81	24.43	9.3	4.42	-	-	-	-
	Após exposição à luz	64.32	5.93	24.05	10.64	3.75	2.35	-0.88	-0.38	2.54
	Após lavagem	63.38	5.99	23.75	10.56	3.79	1.41	-0.82	-0.68	1.77
CO_Caustificação	Após coloração	69.45	5.33	25.24	12.97	2.92	-	-	-	-
	Após exposição à luz	69.11	5.3	26.62	12.08	3.20	-0.34	-0.03	1.38	1.42
	Após lavagem	69.31	5.26	26.61	12.28	3.13	-0.14	-0.07	1.37	1.38
CO_Plasma N₂	Após coloração	73.39	4.63	18.25	21.51	1.43	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.16	4.41	19.53	20.82	1.51	0.77	-0.22	1.28	1.51
	Após lavagem	74.51	4.37	19.29	21.99	1.38	1.12	-0.26	1.04	1.55
CO_Plasma O₂	Após coloração	73.33	4.56	18.4	21.29	1.45	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.36	4.15	18.87	21.57	1.43	1.03	-0.41	0.47	1.20
	Após lavagem	73.93	4.23	19.23	21.47	1.44	0.6	-0.33	0.83	1.08
CO_Plasma Corona	Após coloração	74.17	4.45	17.34	23.12	1.28	-	-	-	-
	Após exposição à luz	75.36	4.03	17.9	23.56	1.24	1.19	-0.42	0.56	1.38
	Após lavagem	74.77	4.12	18.37	23.18	1.27	0.6	-0.33	1.03	1.24
Lyocell	Após coloração	74.72	4.82	18.26	23.29	1.26	-	-	-	-
	Após exposição à luz	74.79	4.74	19.45	22.85	1.30	0.07	-0.08	1.19	1.19
	Após lavagem	77.52	3.43	17.53	26.98	0.99	2.8	-1.39	-0.73	3.21
CO/Ly	Após coloração	75.37	4.29	14.32	27.92	0.93	-	-	-	-
	Após exposição à luz	76.53	3.83	15.35	28.22	0.91	1.16	-0.46	1.03	1.62
	Após lavagem	77.52	3.35	13.77	31.26	0.76	2.15	-0.94	-0.55	2.41
Lã	Após coloração	46.57	14.11	17.56	5.96	7.42	-	-	-	-
	Após exposição à luz	46.3	13.59	18.59	5.82	7.62	-0.27	-0.52	1.03	1.18

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Felpa	Após lavagem	46.55	13.05	18.17	5.75	7.72	-0.02	-1.06	0.61	1.22
	Após coloração	65.84	6.6	17.73	15.69	2.27	-	-	-	-
	Após exposição à luz	66.04	6.04	18.16	15.94	2.22	0.2	-0.56	0.43	0.73
	Após lavagem	67.06	5.96	17.65	16.47	2.12	1.22	-0.64	-0.08	1.38
Jersey	Após coloração	57.16	6.48	20.81	9.19	4.49	-	-	-	-
	Após exposição à luz	58.98	5.87	20.93	9.97	4.06	1.82	-0.61	0.12	1.92
	Após lavagem	58.38	6.36	21.56	9.62	4.25	1.22	-0.12	0.75	1.44

ANEXO IV – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DAS COORDENADAS DE COR DOS SUBSTRATOS COLORIDOS À ESCALA LABORATORIAL

Nas tabelas que se seguem apresenta-se as coordenadas de cor, L^* , a^* , b^* , os valores de delta (ΔL^* , Δa^* , Δb^*), a percentagem de refletência mínima (%R) para um comprimento de onda de 400 nm, a variação de cor ΔE^* e a percentagem de força colorística (K/S) dos substratos coloridos com os diferentes extratos vegetais à escala laboratorial.

A tabela A9 apresenta os valores dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro.

Tabela A9 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com malmequer-bravo em meio neutro (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	83.69	-3.31	25.54	13.23	2.85	-	-	-	-
	Exposição à luz	82.85	-3.37	27.02	12.43	3.08	-0.84	-0.06	1.48	1.70
	Após 1 lavagem	83.03	-0.97	32.94	14.2	2.59	-0.66	2.34	7.4	7.79
	Após 5 lavagens	81.33	1.3	32.94	21.53	1.43	-2.36	4.61	7.4	9.03
CO_Alúmen A	Após coloração	77.79	2.03	44.07	7.73	5.51	-	-	-	-
	Exposição à luz	77.49	1.79	39.67	8.72	4.78	-0.3	-0.24	-4.4	4.42
	Após 1 lavagem	79.31	3.46	48.59	8.4	4.99	1.52	1.43	4.52	4.98
	Após 5 lavagens	76.78	4.95	44.74	11.04	3.58	-1.01	2.92	0.67	3.16
CO_Quitano	Após coloração	77.67	-2.85	30.8	7.06	6.12	-	-	-	-
	Exposição à luz	77.16	-2.27	28.07	7.57	5.64	-0.51	0.58	-2.73	2.84
	Após 1 lavagem	77.19	0.49	30.21	10.66	3.74	-0.48	3.34	-0.59	3.43
	Após 5 lavagens	75.37	2.88	29.94	15.08	2.39	-2.3	5.73	-0.86	6.23
CO_Cationização	Após coloração	77.02	-2.21	33.91	6.43	6.81	-	-	-	-
	Exposição à luz	77.28	-1.67	30.82	7.01	6.17	0.26	0.54	-3.09	3.15
	Após 1 lavagem	76.18	1.31	40.36	7.59	5.63	-0.84	3.52	6.45	7.40
	Após 5 lavagens	73.69	3.1	37.23	11.08	3.57	-3.33	5.31	3.32	7.09
CO_Cautificação	Após coloração	82.72	-3	25.27	13.79	2.69	-	-	-	-
	Exposição à luz	83.2	-2.57	23.66	15.53	2.30	0.48	0.43	-1.61	1.73
	Após 1 lavagem	83.17	-1.97	31.73	15.93	2.22	0.45	1.03	6.46	6.56
	Após 5 lavagens	82.06	-0.09	28.79	20.02	1.60	-0.66	2.91	3.52	4.61
Algodão_Alúmen B	Após coloração	69.14	14.94	72.88	3.01	15.63	-	-	-	-
	Exposição à luz	66.02	10.26	62.7	3.52	13.22	-3.12	-4.68	-10.18	11.63
	Após 1 lavagem	65.72	17.58	67.11	3.04	15.46	-3.42	2.64	-5.77	7.21
	Após 5 lavagens	64.11	17.11	64.57	3.2	14.64	-5.03	2.17	-8.31	9.95

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Plasma Corona	Após coloração	83.24	-3.81	27.41	11.77	3.31	-	-	-	-
	Exposição à luz	83.54	-3.46	25.84	12.89	2.94	0.3	0.35	-1.57	1.64
	Após 1 lavagem	83.61	-2.54	33.67	12.87	2.95	0.37	1.27	6.26	6.40
	Após 5 lavagens	82.03	1.58	28.34	24.29	1.18	-1.21	5.39	0.93	5.60
Lyocell	Após coloração	71.16	-6	37.39	5.85	7.58	-	-	-	-
	Exposição à luz	70.5	-3.74	34.94	6.46	6.77	-0.66	2.26	-2.45	3.40
	Após 1 lavagem	78.68	-1.29	45.11	8.42	4.98	7.52	4.71	7.72	11.76
	Após 5 lavagens	79.18	-0.8	40.5	11.6	3.37	8.02	5.2	3.11	10.05
CO/Ly	Após coloração	76.93	-8.12	33.99	7.1	6.08	-	-	-	-
	Exposição à luz	77.01	-6.04	32.27	7.79	5.46	0.08	2.08	-1.72	2.70
	Após 1 lavagem	81.47	-1.18	42.68	10.38	3.87	4.54	6.94	8.69	12.01
	Após 5 lavagens	81.81	0.75	31.95	19.97	1.60	4.88	8.87	-2.04	10.33
Lã	Após coloração	74.85	-2.04	44.8	3.36	13.90	-	-	-	-
	Exposição à luz	73.45	-1.08	42.02	3.59	12.95	-1.4	0.96	-2.78	3.26
	Após 1 lavagem	73.34	1.88	50.45	3.86	11.97	-1.51	3.92	5.65	7.04
	Após 5 lavagens	72.41	3.36	45.08	5.89	7.52	-2.44	5.4	0.28	5.93
Felpa	Após coloração	73.09	-2.44	29.41	7.68	5.55	-	-	-	-
	Exposição à luz	72.87	-1.62	26.25	9.21	4.47	-0.22	0.82	-3.16	3.27
	Após 1 lavagem	69.79	-0.65	33.72	7.4	5.79	-3.3	1.79	4.31	5.72
	Após 5 lavagens	70.34	0.4	28.65	9.83	4.14	-2.75	2.84	-0.76	4.03
Jersey	Após coloração	76.23	-6.16	38.81	3.69	12.57	-	-	-	-
	Exposição à luz	74.66	-5.03	37	3.85	12.01	-1.57	1.13	-1.81	2.65
	Após 1 lavagem	75.34	1.02	45.64	4.8	9.44	-0.89	7.18	6.83	9.95
	Após 5 lavagens	75.84	-0.13	36.7	8.19	5.15	-0.39	6.03	-2.11	6.40

Na tabela A10 estão apresentados os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino.

Tabela A10 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio alcalino (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	70.43	3.76	18.17	18.76	1.76	-	-	-	-
	Exposição à luz	69.98	3.77	18.38	18.21	1.84	-0.45	0.01	0.21	0.50
	Após 1 lavagem	71.94	4.47	20.23	18.88	1.74	1.51	0.71	2.06	2.65
	Após 5 lavagens	72.38	3.94	20.3	19.22	1.70	1.95	0.18	2.13	2.89
Lã	Após coloração	44.64	11.12	16.26	5.3	8.46	-	-	-	-
	Exposição à luz	43.62	10.64	17.47	4.93	9.17	-1.02	-0.48	1.21	1.65
	Após 1 lavagem	47.16	12.57	19.87	5.27	8.51	2.52	1.45	3.61	4.64
	Após 5 lavagens	47.38	11.5	21.4	5.05	8.93	2.74	0.38	5.14	5.84
Jersey	Após coloração	55.39	6.4	21.51	8.03	5.27	-	-	-	-
	Exposição à luz	54.85	5.89	21.17	7.85	5.41	-0.54	-0.51	-0.34	0.82
	Após 1 lavagem	56.73	7.11	23.24	8.56	4.88	1.34	0.71	1.73	2.30
	Após 5 lavagens	57.3	6.92	23.09	8.96	4.63	1.91	0.52	1.58	2.53

Na tabela A11 são apresentados os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido.

Tabela A11 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com castanheiro em meio ácido (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	70.35	4.29	18.93	17.33	1.97	-	-	-	-
	Exposição à luz	69.98	4.44	19.44	16.65	2.09	-0.37	0.15	0.51	0.65
	Após 1 lavagem	72.18	4.68	19.24	19.33	1.68	1.83	0.39	0.31	1.90
	Após 5 lavagens	70.29	4.73	19.52	18.32	1.82	-0.06	0.44	0.59	0.74
CO_Cationização	Após coloração	62.78	4.52	21.16	9.64	4.23	-	-	-	-
	Exposição à luz	62.07	4.67	21.66	9.27	4.44	-0.71	0.15	0.5	0.88

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Plasma N ₂	Após 1 lavagem	62.12	4.99	22.11	9.34	4.40	-0.66	0.47	0.95	1.25
	Após 5 lavagens	60.34	5.24	22.57	8.75	4.76	-2.44	0.72	1.41	2.91
	Após coloração	69.97	4.34	18.95	17.05	2.02	-	-	-	-
	Exposição à luz	69.77	4.4	19.22	16.74	2.07	-0.2	0.06	0.27	0.34
	Após 1 lavagem	71.68	4.87	20.1	18.04	1.86	1.71	0.53	1.15	2.13
	Após 5 lavagens	70.54	4.7	19.71	18.36	1.82	0.57	0.36	0.76	1.02
Lã	Após coloração	65.26	5.99	28.7	6.49	6.74	-	-	-	-
	Exposição à luz	59.08	7.3	28.35	5.24	8.57	-6.18	1.31	-0.35	6.33
	Após 1 lavagem	64.42	8.79	30.06	6.58	6.63	-0.84	2.8	1.36	3.22
	Após 5 lavagens	62.45	9.3	27.79	6.68	6.52	-2.81	3.31	-0.91	4.44

Na tabela A12 estão apresentados os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro.

Tabela A12 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com mimosa em meio neutro (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	68.46	6.6	10.86	26.28	1.03	-	-	-	-
	Exposição à luz	67.89	6.82	12.73	24.22	1.19	-0.57	0.22	1.87	1.97
	Após 1 lavagem	66.11	6.65	10.12	24.73	1.15	-2.35	0.05	-0.74	2.46
	Após 5 lavagens	64.52	5.83	8.69	24.22	1.19	-3.94	-0.77	-2.17	4.56
CO_Cationização	Após coloração	62.41	6.39	11.19	20.03	1.60	-	-	-	-
	Exposição à luz	62.04	6.74	12.99	18.51	1.79	-0.37	0.35	1.8	1.87
	Após 1 lavagem	58.98	6.43	10.11	18.12	1.85	-3.43	0.04	-1.08	3.60
	Após 5 lavagens	56.31	5.83	8.69	16.37	2.14	-6.1	-0.56	-2.5	6.62
CO_Plasma N ₂	Após coloração	68.43	6.48	10.97	26.21	5.59	-	-	-	-
	Exposição à luz	68.4	6.87	12.86	24.6	5.19	-0.03	0.39	1.89	1.93
	Após 1 lavagem	65.5	7.05	10.49	23.89	5.01	-2.93	0.57	-0.48	3.02

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Lyocell	Após 5 lavagens	64.76	5.81	8.64	24.57	5.18	-3.67	-0.67	-2.33	4.40
	Após coloração	60.91	9.09	13.88	17.06	2.02	-	-	-	-
	Exposição à luz	60.78	9.08	14.49	16.48	2.12	-0.13	-0.01	0.61	0.62
	Após 1 lavagem	64.45	7.66	11.02	21.58	1.42	3.54	-1.43	-2.86	4.77
	Após 5 lavagens	64.74	6.21	9.39	22.95	1.29	3.83	-2.88	-4.49	6.57
Lã	Após coloração	70.05	4.81	15	18.71	1.77	-	-	-	-
	Exposição à luz	68.11	5.56	15.74	18	1.87	-1.94	0.75	0.74	2.21
	Após 1 lavagem	65.15	7.11	17.5	15.22	2.36	-4.9	2.3	2.5	5.96
	Após 5 lavagens	58.33	7.85	13.26	13.98	2.65	-11.72	3.04	-1.74	12.23
	Após coloração	62.82	7.58	13.23	17.8	1.90	-	-	-	-
Jersey	Exposição à luz	61.88	8.15	13.81	17.2	1.99	-0.94	0.57	0.58	1.24
	Após 1 lavagem	58.67	7.58	12.12	15.99	2.21	-4.15	0	-1.11	4.30
	Após 5 lavagens	57.89	6.69	9.26	16.91	2.04	-4.93	-0.89	-3.97	6.39
	Após coloração	62.82	7.58	13.23	17.8	1.90	-	-	-	-

Na tabela A13 apresenta-se os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro.

Tabela A13 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com casca de cebola em meio neutro (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	67.39	12.64	23.58	8.24	5.11	-	-	-	-
	Exposição à luz	68.24	11.67	20.71	9.61	4.25	0.85	-0.97	-2.87	3.15
	Após 5 lavagens	67.13	11.04	25.74	9.8	4.15	-0.26	-1.6	2.16	2.70
	Após 5 lavagens	67.84	10.46	28.75	13.77	2.70	0.45	-2.18	5.17	5.63
	Após coloração	63.57	14.05	32.81	7.07	6.11	-	-	-	-
CO_Alúmen A	Exposição à luz	65.29	11.64	27.16	8.82	4.71	1.72	-2.41	-5.65	6.38
	Após 5 lavagens	63.14	12.25	33.98	7.45	5.75	-0.43	-1.8	1.17	2.19
	Após 5 lavagens	63.69	12.45	38.13	9.45	4.34	0.12	-1.6	5.32	5.56

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Quitosano	Após coloração	55.8	15.97	18.31	6.35	6.91	-	-	-	-
	Exposição à luz	57.62	14.82	18.48	7.12	6.06	1.82	-1.15	0.17	2.16
	Após 5 lavagens	55.18	14.74	19.44	7.52	5.69	-0.62	-1.23	1.13	1.78
	Após 5 lavagens	55.05	14.94	22.43	9.42	4.35	-0.75	-1.03	4.12	4.31
CO_Caustificação	Após coloração	68.68	11.02	22.43	9.92	4.09	-	-	-	-
	Exposição à luz	70.05	10.09	19.28	11.83	3.29	1.37	-0.93	-3.15	3.56
	Após 5 lavagens	68.34	10.27	27.46	9.84	4.13	-0.34	-0.75	5.03	5.10
	Após 5 lavagens	68.8	9.24	27.92	14.8	2.45	0.12	-1.78	5.49	5.77

Na tabela A14 estão apresentados os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com urtiga em meio neutro.

Tabela A14 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com urtiga em meio neutro (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CO_Alúmen A	Após coloração	86.97	-1.34	15.06	43.57	0.37	-	-	-	-
	Exposição à luz	87.46	-0.73	13.99	46.44	0.31	0.49	0.61	-1.07	1.33
	Após 1 lavagem	87.47	-1.55	13.88	45.93	0.32	0.5	-0.21	-1.18	1.30
	Após 5 lavagens	87.54	-1.14	12.15	49.66	0.26	0.57	0.2	-2.91	2.97
CO_Cationização	Após coloração	67.94	-0.45	15.16	18.61	1.78	-	-	-	-
	Exposição à luz	68.73	1.11	14.78	20.41	1.55	0.79	1.56	-0.38	1.79
	Após 1 lavagem	67.26	-0.7	17.25	17.45	1.95	-0.68	-0.25	2.09	2.21
	Após 5 lavagens	66.21	-0.74	17.98	17.36	1.97	-1.73	-0.29	2.82	3.32

Na tabela A15 são apresentados os valores das coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com menta em meio neutro e alcalino.

Tabela A15 - Coordenadas de cor e força colorística dos têxteis coloridos com menta em meio neutro e alcalino (escala laboratorial)

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Algodão	Após coloração	85.93	-0.23	16.97	36.19	0.56	-	-	-	-
	Exposição à luz	86.67	-0.15	14.94	39.78	0.46	0.74	0.08	-2.03	2.16
	Após 1 lavagem	85.19	-0.56	15.76	34.31	0.63	-0.74	-0.33	-1.21	1.46
	Após 5 lavagens	83.64	-0.56	17.57	32.82	0.69	-2.29	-0.33	0.6	2.39
CO_Alúmen A + 5 g/L Na₂CO₃	Após coloração	73.84	5.98	12.08	33.03	0.68	-	-	-	-
	Exposição à luz	76.39	5.62	11.42	36.7	0.55	2.55	-0.36	-0.66	2.66
	Após 1 lavagem	70.93	8.83	7.72	33.67	0.65	-2.91	2.85	-4.36	5.97
	Após 5 lavagens	71.16	7.88	5.78	35.43	0.59	-2.68	1.9	-6.3	7.11
Algodão_Alúmen B	Após coloração	71.98	-1.76	36.07	9.63	4.24	-	-	-	-
	Exposição à luz	71.3	-0.81	35.62	9.82	4.14	-0.68	0.95	-0.45	1.25
	Após 1 lavagem	74.87	-1.01	33.32	12.3	3.13	2.89	0.75	-2.75	4.06
	Após 5 lavagens	75.09	-0.98	32.02	13.89	2.67	3.11	0.78	-4.05	5.17
Lã	Após coloração	71.58	3.82	25.2	10.88	3.65	-	-	-	-
	Exposição à luz	73.86	2.07	25.54	11.24	3.50	2.28	-1.75	0.34	2.89
	Após 1 lavagem	74.14	1.11	29.69	9.16	4.50	2.56	-2.71	4.49	5.84
	Após 5 lavagens	73.07	1.17	28.63	9.34	4.40	1.49	-2.65	3.43	4.58
Lã pré-tratada c/alúmen + 5 g/L Na₂CO₃	Após coloração	62.51	27.78	43.09	7.19	5.99	-	-	-	-
	Exposição à luz	62.36	24.64	42	7.17	6.01	-0.15	-3.14	-1.09	3.33
	Após 1 lavagem	65.74	23.91	45.32	7.81	5.44	3.23	-3.87	2.23	5.51
	Após 5 lavagens	66.38	19.65	42.17	8.69	4.80	3.87	-8.13	-0.92	9.05
Lã + 10 g/L Alúmen	Após coloração	68.43	-0.98	36.54	4.82	9.40	-	-	-	-
	Exposição à luz	66.55	0.6	35.42	5.07	8.89	-1.88	1.58	-1.12	2.70
	Após 1 lavagem	72.4	-0.6	43.67	3.99	11.55	3.97	0.38	7.13	8.17

Substrato	Amostra	L*	a*	b*	%R	K/S	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Jersey pré-tratado c/alúmen + 5 g/L Na₂CO₃	Após 5 lavagens	71.43	-0.48	46.97	3.34	13.99	3	0.5	10.43	10.86
	Após coloração	62.33	17.22	29.54	12.48	3.07	-	-	-	-
	Exposição à luz	62.54	15.35	28.28	12.62	3.03	0.21	-1.87	-1.26	2.26
	Após 1 lavagem	62.49	17.14	30.68	12.02	3.22	0.16	-0.08	1.14	1.15
	Após 5 lavagens	63.46	15.07	26.28	12.14	3.18	1.13	-2.15	-3.26	4.07
Jersey + 10 g/L alúmen	Após coloração	71.84	-2.19	31.64	9.63	4.24	-	-	-	-
	Exposição à luz	70.42	-1.25	32.14	9.16	4.50	-1.42	0.94	0.5	1.77
	Após 1 lavagem	70.88	-1.08	33.74	8.16	5.17	-0.96	1.11	2.1	2.56
	Após 5 lavagens	70	-1.7	34.51	8.32	5.05	-1.84	0.49	2.87	3.44

ANEXO V - TESTES DE CORNEOMETRIA

V.1 Descrição de marcas

Na figura A4 identifica-se a marcação das 4 zonas de testes nos antebraços de cada voluntário.

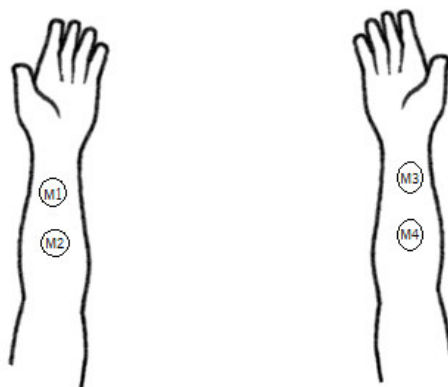


Figura A4 - Identificação da marcação das zonas de testes nos antebraços de cada voluntário.

Materiais testados:

CO – Provete de malha de algodão não funcional

SLS – Controlo positivo – 50 μ L SLS 10 % (m/V)

P1 – Provete de têxtil funcional colorido com casca de cebola

P2 – Provete de têxtil funcional colorido com mimosa

Número de voluntários: 6 (sexo feminino)

Zona anatómica: Zona interior do antebraço

A colocação das câmaras de oclusão com as amostras a testar foi feita de forma aleatória. Para cada voluntária identifica-se a marcação na tabela A16.

Tabela A16 - Identificação das 4 zonas de testes marcadas nos antebraços de cada voluntária

Voluntária	
M1 (Marca 1)	M3 (Marca 3)
M2 (Marca 2)	M4 (Marca 4)

A tabela A16 serve de suporte à tabela A17 para identificação das amostras testadas em cada zona marcada nos antebraços de cada voluntária. Por exemplo, para a voluntária 1, na marca/zona 1 a amostra colocada foi algodão funcionalizado com casca de cebola, na marca 2 o controlo positivo SLS, na marca 3 o algodão não funcionalizado e na marca 4 o algodão funcionalizado com mimosa.

Tabela A17 - Identificação das amostras testadas em cada zona de teste de cada voluntária

Voluntária 1		Voluntária 2		Voluntária 3		Voluntária 4		Voluntária 5		Voluntária 6	
P1	CO	P2	SLS	P2	P1	CO	P2	SLS	P1	P2	CO
SLS	P2	CO	P1	SLS	CO	P1	SLS	CO	P2	P1	SLS

V.2 Critérios para realização dos testes de corneometria

Para a realização destes ensaios foram considerados 4 critérios de inclusão e 2 de exclusão.

Critérios de inclusão:

- Bom estado geral de saúde
- Idade superior a 18 anos
- Ausência de dermatoses reconhecidas ou visíveis
- Ausências de história clínica de irritação ou reação alérgica cutânea

Critérios de exclusão:

- Gravidez
- Aleitamento

ANEXO VI - ANÁLISE DE SIGNIFICÂNCIA

Foi determinada a significância estatística da variação das médias nos diferentes conjuntos de dados agrupados para cada parâmetro (ANOVA).

Nomenclatura

Parâmetro	Unidade	Definição
A	-	Nível de confiança
P	-	Probabilidade
SQ	-	Soma dos quadrados
MQ	-	Média quadrática
Gl	-	Graus de liberdade

1. TEWL

- Análise ANOVA – fator único ($\alpha = 0,05$)

Hipótese nula: “Não existem diferenças significativas entre as médias dos grupos para um grau de confiança de 95 %”.

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
			3.4333333	1.878666
Algodão controlo	6	20.6	3	7
Algodão funcional com casca de cebola	6	22.65	3.775	4.61575
Algodão funcional com mimosa	6	20.7	3.45	1.914
SLS	6	98.4	16.4	42.668

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
	743.1753					3.09839121
Entre grupos	1	3	247.72510	19.40035	3.880E-06	2
	255.3820					
Dentro de grupos	8	20	12.769104			
Total	998.5574	23				

Resultados: Valor $P < 0,05$ e o valor de $F > F_{\text{crítico}}$: Hipótese nula rejeitada

Conclusões: Existem diferenças significativas entre amostras (grupos) para a análise de TWEL.

A análise de variância realizada (ANOVA) apenas indica que existem diferenças significativas entre as quatro amostras (grupos). Neste sentido, de forma a averiguar se existem diferenças significativas entre o controlo positivo (que representa o potencial irritante no sentido em que aumenta o parâmetro de TEWL), e os provetes funcionalizados procedeu-se a uma análise de t de *student*, que determina se a diferença entre os dois resultados é significativa ou devida a erros aleatórios.

- Teste t de student – duas amostras com variâncias desiguais: controlo positivo e provete ($\alpha = 0,05$)

Hipótese nula: “Não existem diferenças significativas entre as médias das amostras, para um grau de confiança de 95%)

Algodão funcionalizado com casca de cebola

	<i>SLS</i>	<i>Algodão funcionalizado com casca de cebola</i>
Média	16.4	3.775
Variância	42.668	4.61575
Observações	6	6
Hipótese de diferença de média	0	
gl	6	
Stat t	4.497291683	
$P(T \leq t)$ uni-caudal	0.002057894	
t crítico uni-caudal	1.943180281	
$P(T \leq t)$ bi-caudal	0.004115789	
t crítico bi-caudal	2.446911851	

Resultados: Valor de $P(T \leq t)$ bi-caudal $< 0,05$ e t_{e} (stat t) $> t$ crítico bi-caudal: Hipótese nula rejeitada.

Conclusões: Existem diferenças significativas entre o provete funcionalizado com casca de cebola e o controlo positivo (SLS) para a análise de TWEL.

Algodão funcionalizado com mimosa

	<i>SLS</i>	<i>Algodão funcionalizado com mimosa</i>
Média	16.4	3.45
Variância	42.668	1.914
Observações	6	6
Hipótese de diferença de média	0	
gl	5	
Stat t	4.750787661	
P(T<=t) uni-caudal	0.002550476	
t crítico uni-caudal	2.015048373	
P(T<=t) bi-caudal	0.005100953	
t crítico bi-caudal	2.570581836	

Resultados: Valor de $P(T \leq t)$ bi-caudal $< 0,05$ e t_s (stat t) $> t$ crítico bi-caudal: Hipótese nula rejeitada.

Conclusões: Existem diferenças significativas entre o provete funcionalizado com mimosa e o controlo positivo (SLS) para a análise de TWEL.